## WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 6:

A01N 47/36

**A1** 

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer:

WO 96/41537

(43) Internationales

Veröffentlichungsdatum:

27. December 1996 (27.12.96)

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/EP96/02443

(22) Internationales Anmeldedatum:

5. Juni 1996 (05.06.96)

(30) Prioritätsdaten:

195 20 839.0

8. Juni 1995 (08.06.95)

DE

HOECHST SCHERING AGREVO GMBH (71) Anmelder: [DE/DE]; Miraustrasse 54, D-13509 Berlin (DE).

(72) Erfinder: HACKER, Erwin; Margarethenstrasse 16, D-65239 Hochheim (DE). KEHNE, Heinz; Iltisweg 7a, D-65719 Hofheim (DE). HESS, Martin; Buchenweg 83, D-55128 Mainz (DE).

(74) Anwälte: FUCHS, Jürgen, H. usw.; Abraham-Lincoln-Strasse 7, D-65189 Wiesbaden (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: AL, AM, AT, AU, AZ, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, HU, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, UZ, VN, ARIPO Patent (KE, LS, MW, SD, SZ, UG), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD,

#### Veröffentlicht

Mit internationalem Recherchenbericht, Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Anderungen eintreffen.

(54) Title: HERBICIDES WITH 4-IODO-2-[3-(4-METHOXY-6-METHYL-1,3,5-TRIAZIN-2-YL)UREIDOSULFONYL]-BENZOIC **ACID ESTERS** 

(54) Bezeichnung: HERBIZIDE MITTEL MIT 4-IODO-2-[3-(4-METHOXY-6-METHYL-1,3,5-TRIAZIN-2-YL)UREIDOSULFONYL] BENZOESÄUREESTERN

#### (57) Abstract

Herbicides contain (A) at least one compound from the group of the substituted phenylsulfonyl ureas having the general formula (I) and their agriculturally acceptable salts. In the formula (I), R1 stands for C1-C8 alkyl, C3-C4 alkenyl, C3-C4 alkinyl or C1-C4 alkyl substituted one to four times by residues from the group of COOR1 (I)

halogens and C1-C2 alkoxy. The herbicides also contain (B) at least one herbicidal compound from the group of the compounds that are (Ba) selective herbicides against grass growing in cereal and/or com cultures; (Bb) selective herbicides against dicotyledons growing in cereal and/or corn cultures; (Bc) selective herbicides against grass and dicotyledons that grow in cereal and/or corn cultures; and (Bd) non-selective herbicides for non-agricultural lands and/or selective herbicides against weeds and adventitious grass that grow in transgenic cultures.

#### (57) Zusammenfassung

Herbizide Mittel, enthaltend A) mindestens eine Verbindung aus der Gruppe der substituierten Phenylsulfonylhamstoffe der allgemeinen Formel (I) und deren landwirtschaftlich akzeptierten Salze, worin R<sup>1</sup> (C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)-Alkyl, (C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkenyl, (C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkinyl oder (C1-C4)-Alkyl, das ein- bis vierfach durch Reste aus der Gruppe Halogen und (C1-C2)-Alkoxy substituiert ist, bedeutet und B) mindestens eine herbizid wirksame Verbindung aus der Gruppe der Verbindungen, welche aus Ba) selektiv in Getreide und/oder in Mais gegen Gräser wirksamen Herbiziden, Bb) selektiv in Getreide und/oder Mais gegen Dikotyle wirksamen Herbiziden, Bc) selektiv in Getreide und/oder Mais gegen Gräser und Dikotyle wirksamen Herbiziden und Bd) nichtselektiv im Nichtkulturland und/oder selektiv in transgenen Kulturen gegen Ungräser und Unkräuter wirkenden Herbiziden besteht.

#### LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AM	Armenien	GB	Vereinigtes Königreich	MX	Mexiko
AT	Österreich	GE	Georgien	NE	Niger
AU	Australien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BB	Barbados	GR	Griechenland	NO	
BE	Belgien	HU	Ungam	NZ	Norwegen Neusceland
BF	Burkina Faso	TE	Irland	PL	Polen
BG	Bulgarien	IT	Italian	PT	
BJ	Benin	JP	Japan	RO	Portugal
BR	Brasilien	KE	Kenya	RU	Rumanien
BY	Belarus	KG	Kirgisistan		Russische Föderation
CA	Kanada	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SD	Sudan
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KR	Republik Korea	SE	Schweden
CG	Kongo	KZ	Kasachstan	SG	Singapur
CH	Schweiz	ш	Liechtenstein	SI	Slowenien
a	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SK	Slowakei
CM	Kamerun	LR	Liberia	SN	Senegal
CN	China	LK	Litzuen	SZ	Swasiland
CS	Tschechoslowakei	LU		TD	Tschad
cz	Tschechische Republik	LV	Luxemburg	TG	Togo
DE	Deutschland	MC	Lettland	tj	Tadschikistan
DK	Dānemark	MD	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
EE	Estland	MG	Republik Moldau	UA	Ukraine
ES	Spanien .		Madagaskar	UG	'Uganda
FI	Finnland	ML	Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FR	Frankreich	MN	Mongolei	UZ	Usbekistan
		MR	Mauretanien	VN	Vietnam
GA	Gabon	MW	Malawi		

# Herbizide Mittel mit 4-Iodo-2-[3-(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)ureidosulfonyl]-benzoesäureestern

Die Erfindung bezieht sich auf das technische Gebiet der Pflanzenschutzmittel, insbesondere betrifft die Erfindung herbizide Mittel mit 4-Iodo-2-[3-(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)ureidosulfonyl]-benzoesäureestern und/oder ihren Salzen.

Aus der WO 92/13845 (PCT/EP92/00304) sind iodierte

10 Arylsulfonylharnstoffe der allgemeinen Formel 1 und deren
Salze bekannt,

wobei von der allgemeinen Formel 1 durch die umfangreiche und breite Definition der Reste Q, W, Y, Z, R, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> eine Vielzahl von möglichen Einzelverbindungen umfaßt 15 werden.

Im chemischen Beispiel 9 gemäß der WO 92/13845 wird 2[[(4,6-Dimethoxy-2-pyrimidinyl)-amino]-carbonyl]-amino]sulfonyl]-4-iodobenzoesäuremethylester synthetisiert
20 während das chemische Beispiel 10 die Herstellung von 2Iodo-3-[[[[4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)-amino]carbonyl]-amino]-sulfonyl]-benzoesäure-ethylester zum
Inhalt hat. Ein chemisches Beispiel zur Darstellung von 4Iodo-2-[3-(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2yl)ureidosulfonyl]-benzoesäureestern ist nicht beschrieben.

In Tabelle 3 der WO 92/13845 werden Verbindungen der Formel 2 aufgezählt

wobei sich die Beispiele mit den Nummern 7, 44, 81, 118, 155, 192, 229, 237, 245, 253, 261, 269, 277, 298, 299 und 300 auf solche Verbindungen der Formel 2 beziehen, worin Y und Z für Stickstoff, Q und W für Sauerstoff, R¹ für 5 Wasserstoff, R² für OCH3 und R³ für CH3 stehen. Allerdings ist nur bei den Beispielen 7 (R=Methyl) und 44 (R=Rthyl) sowie den Beispielen 298 bis 300 (Na-, Li-, K-Salz; R jeweils = Methyl) ein Schmelzpunkt angegeben.

- 10 Biologische Beispiele für die oben einzeln genannten Verbindungen werden in der WO 92/13845 nicht aufgeführt. Vielmehr wird ein pauschaler Hinweis auf die Möglichkeit gegeben, daß die Verbindungen der Formel 1 mit weiteren Herbiziden angewendet werden können. Diesem Hinweis folgt
- eine beispielhafte Aufzählung von mehr als ca. 250 verschiedenen Standardwirkstoffen, wobei wörtlich unter anderem Acifluorfen, Alachlor, Amidosulfuron, Atrazine, Bentazone, Bifenox, Bromoxynil, Chlortoluron, Chlorsulfuron, Dicamba, Diclofop-methyl, Difenzoquat,
- Diflufenican, Fenoxaprop-ethyl, Flamprop-methyl, Fluoroglycofen-ethyl, Fluroxypyr, Fomesafen, Glufosinate, Glyphosate, Imazamethabenz-methyl, Ioxynil, Isoproturon, Lactofen, MCPA, Mecoprop, Methabenzthiazuron, Metolachlor, Metribuzin, Metsulfuron-methyl, Pendimethalin,
- 25 Primisulfuron-methyl, Terbuthylazine, Thifensulfuron-methyl, Tralkoxydim, Triasulfuron und Tribenuron-methyl Erwähnung finden. Über die bloße Erwähnung der Substanzen hinausgehende Informationen hinsichtlich Sinn und Zweck einer gemeinsamenen Anwendung sind der WO 92/13845

ebensowenig entnehmbar, wie etwa eine Motivation zur gezielten Auswahl und Kombination bestimmter Wirkstoffe.

Die aus der WO 92/13845 gemäß Formel 1 bekannten iodierten
5 Arylsulfonylharnstoffe weisen zwar größtenteils eine
brauchbare bis gute Wirksamkeit gegn ein breites Spektrum
wirtschaftlich wichtiger mono- und dikotyler Schadpflanzen
auf und auch unter den spezifischen Kulturbedingungen im
Reis vorkommende Unkräuter, wie z. B. Sagittaria, Alisma,
10 Eleocharis, Scirpus, Cyperus etc., werden mit Hilfe von
Wirkstoffen der allgemeinen Formel 1 bekämpft, zur
Bekämpfung des in der landwirtschaftlichen Praxis vor allem
in Getreide oder Mais, aber auch in anderen Kulturarten
auftretenden Spektrums an mono- und dikotylen Unkräutern
15 reichen die Einzelwirkstoffe jedoch oft nicht aus.

Angesichts des hierin angegebenen und diskutierten Standes der Technik war es mithin Aufgabe der Erfindung neue Mischungen mit herbizider Wirksamkeit anzugeben, um den 20 Praktiker in die Lage zu versetzen, mit einer Applikation bzw. wenigen Applikationen von Herbiziden das Unkrautspektrum oder einzelne schwer zu bekämpfende Unkrautspezies in Getreide, Mais u. a. Kulturarten zu kontrollieren. Des weiteren sollen die Mischungen aus 25 grundsätzlich bekannten herbiziden Wirkstoffen dazu beitragen, sogenannte "Wirkungslücken" zu schließen und nach Möglichkeit gleichzeitig die Aufwandmengen der Einzelwirkstoffe zu reduzieren.

- 30 Gelöst werden diese sowie weitere nicht einzeln aufgeführte Aufgaben durch herbizide Mittel mit den Merkmalen des Anspruchs 1. So sind Gegenstand der Erfindung herbizide Mittel, enthaltend
- A) mindestens einen herbiziden Wirkstoff aus der Gruppe 35 der substituierten Phenylsulfonylharnstoffe der

4

allgemeinen Formel I und deren landwirtschaftlich akzeptierten, d.h. annehmbaren Salze

COOR1
$$SO_2-NH-CO-NH-N$$

$$CH_3$$

$$CH_3$$

$$CH_4$$

worin

R¹

 $(C_1-C_8)$ -Alkyl,  $(C_3-C_4)$ -Alkenyl,  $(C_3-C_4)$ -Alkinyl oder  $(C_1-C_4)$ -Alkyl, das ein- bis vierfach durch Reste aus der Gruppe Halogen und  $(C_1-C_2)$ -Alkoxy substituiert ist, bedeutet

und

5

- B) mindestens eine herbizid wirksame Verbindung aus der 10 Gruppe der Verbindungen, welche aus
  - Ba) selektiv in Getreide und/oder in Mais gegen Gräser wirksamen Herbiziden,
- Bb) selektiv in Getreide und/oder Mais gegen Dikotyle wirksamen Herbiziden,
  - Bc) selektiv in Getreide und/oder Mais gegen Gräser und Dikotyle wirksamen Herbiziden und
  - Bd) nichtselektiv im Nichtkulturland und/oder selektiv in transgenen Kulturen gegen Ungräser und Unkräuter wirksamen Herbiziden

besteht.

20

Durch die erfindungsgemäßen Kombinationen aus herbiziden Wirkstoffen der Typen A und B gelingt es besonders vorteilhaft, die vom Praktiker geforderte Kontrolle des Unkrautspektrums zu erreichen, wobei auch einzelne schwer zu bekämpfende Arten erfasst werden. Darüberhinaus läßt sich mit den erfindungsgemäßen Kombinationen der Aufwand an Wirkstoffmengen der einzelnen in der Kombination

enthaltenen Kombinationspartner reduzieren, was ökonomischere Lösungsansätze seitens der Anwender erlaubt. Schließlich konnten überraschenderweise Wirkungssteigerungen erzielt werden, die über das zu 5 erwartende Maß hinausgehen, womit die herbiziden Mittel der Erfindung in breitem Umfang synergistische Aktivitäten zeigen.

Die in 4-Stellung des Phenylringes Iodsubstitution

10 tragenden Phenylsulfonylharnstoffe der allgemeinen Formel I sind zwar grundsätzlich z. B. von der allgemeinen Formel 1 aus der WO 92/13845 umfaßt, deren herausragende Eignung als Kombinationspartner für synergistische Mischungen mit anderen Herbiziden ist dem Stand der Technik allerdings

15 nicht entnehmbar. Insbesondere gibt es keine Anhaltspunkte in der bekannt gewordenen Literatur, daß der eng begrenzten und klar umrissenen Gruppe der gegebenenfalls in Form ihrer Salze vorliegenden 4-Iodo-2-[3-(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)ureidosulfonyl]-benzoesäureester eine solche

20 Ausnahmestellung zukommt.

Von besonderem Interesse für die Kombinationen der Erfindung sind als Kombinationspartner vom Typ A Verbindungen der allgemeinen Formel I oder deren Salze, worin R<sup>1</sup> Methyl, Ethyl, n- oder Isopropyl, n-, tert.-, 2-Butyl oder Isobutyl, n-Pentyl, Isopentyl, n-Hexyl, Isohexyl, 1,3-Dimethylbutyl, n-Heptyl, 1-Methylhexyl oder 1,4-Dimethylpentyl bedeutet.

- 30 In besonders bevorzugter Ausführungsform enthalten erfindungsgemäße herbizide Mittel eine Typ A-Verbindung der allgemeinen Formel I oder deren Salz, worin R<sup>1</sup> Methyl bedeutet.
- 35 Die Verbindungen vom Typ A (allgemeine Formel I) können Salze bilden, bei denen der Wasserstoff der -SO<sub>2</sub>-NH-Gruppe durch ein für die Landwirtschaft geeignetes Kation ersetzt

wird. Diese Salze sind beispielsweise Metall-, insbesondere Alkalisalze (z.B. Na- oder K-Salze) oder Erdalkalisalze, oder auch Ammoniumsalze oder Salze mit organischen Aminen. Ebenso kann Salzbildung durch Anlagerung einer starken

5 Säure an den Heterocyclenteil der Verbindungen der Formel I erfolgen. Geeignet hierfür sind z. B. HCl, HNO<sub>3</sub>, Trichloressigsäure, Essigsäure oder Palmitinsäure.

Besonders vorteilhafte Typ A Verbindungen sind solche, bei 10 denen das Salz des Herbizids der Formel (I) durch Ersatz des Wasserstoffs der -SO<sub>2</sub>-NH-Gruppe durch ein Kation aus der Gruppe der Alkalimetalle, Erdalkalimetalle und Ammonium, bevorzugt Natrium, gebildet wird.

- 15 Sofern die Verbindungen der Formel I ein oder mehrere asymetrische C-Atome oder auch Doppelbindungen enthalten, die in der allgemeinen Formel nicht gesondert angegeben sind, gehören diese doch zu den Typ-A Verbindungen. Die durch ihre spezifische Raumform definierten möglichen
- 20 Stereoisomeren, wie Enantiomere, Diastereoisomere, Z- und E-Isomere sind alle von der Formel I umfaßt und können nach üblichen Methoden aus Gemischen der Stereoisomeren erhalten oder auch durch stereoselektive Reaktionen in Kombination mit dem Einsatz von stereochemisch reinen Ausgangsstoffen
- 25 hergestellt werden. Die genannten Stereoisomeren in reiner Form als auch ihre Gemische können somit erfindungsgemäß eingesetzt werden.

Die Kombinationspartner vom Typ B sind in der Regel

30 Standardherbizide, die jedoch unter bestimmten Kriterien ausgewählt sind. So handelt es sich bis auf zwei Ausnahmen (Untergruppe Bd)) um selektiv in Getreide und/oder in Mais gegen unerwünschte Pflanzen wirkende Herbizide. Zu den zu bekämpfenden Schadpflanzen gehören dabei vor allem Gräser und/oder Dikotyle. Hinsichtlich der Wirksamkeit der Standardherbizide vom Typ B wiederum kann man eine Abstufung in Bezug auf den Schwerpunkt der bekämpften

Pflanzen vornehmen. So ist ein Teil der Typ-B Herbizide annähernd ausschließlich gegen Gräser wirksam, ein anderer Teil vorwiegend gegen Dikotyle, während die Herbizide vom Typ B aus der Untergruppe Bc) sowohl gegen Gräser als auch Dikotyle eingesetzt werden. In jedem Falle ergibt sich jedoch für die erfindungsgemäßen Kombinationen ein optimiertes Wirkungsspektrum durch Ergänzung und Intensivierung der herbiziden Eigenschaften der Verbindungen vom Typ A. Dies gilt nicht zuletzt auch für die Typ B Verbindungen aus der Gruppe Bd), welche die im Nichtkulturland nichtselektiven und/oder in transgenen Kulturen selektiven Herbizide mit Wirkung gegen Ungräser und Unkräuter umfaßt.

In einer bevorzugten Variante kennzeichnet sich ein
erfindungsgemäßes Mittel dadurch, daß es als Herbizide vom
Typ B ein oder mehrere in Getreide und/oder in Mais
selektiv gegen Gräser wirksame Herbizide aus der Gruppe
enthält, die die 2-(4-Aryloxyphenoxy)propionsäuren und
deren Ester, Harnstoffe, Sulfonylharnstoffe,

20 Cyclohexandionoxime, Arylalanine, 2,6-Dinitroaniline, Imidazolinone und Difenzoquat umfaßt. Neben den erwähnten Einzelsubstanzen finden sich in den genannten chemischen Substanzklassen eine Reihe Gräserherbizide, die als Kombinationspartner für die Verbindungen vom Typ A geeignet 25 sind.

Bevorzugte erfindungsgemäße Mittel enthalten als Herbizide vom Typ B ein oder mehrere selektiv in Getreide gegen Gräser wirksame Herbizide aus der Gruppe, die aus

30 B1) Fenoxaprop, Fenoxaprop-P

(±)-2-[4-(6-Chlor-1,3-benzoxazol-2-yloxy)phenoxy]propionsaure,

umfassend u. a. die Anwendungsform als Fenoxapropethyl,

(R)-2-[4-(6-Chlor-1,3-benzoxazol-2-

yloxy)phenoxy)propionsäure,
umfassend u.a. die häufigste Anwendungsform FenoxapropP-ethyl,
wobei die vorgenannten Verbindungen B1) aus Pesticide
Manual, 10. Aufl. 1994, S.439-441 u. 441-442 bekannt
sind,

B2) Isoproturon

3-(4-Isopropylphenyl)-1,1-dimethylharnstoff Pesticide Manual, 10. Aufl. 1994, S.611-612,

15 B3) Diclofop,

(RS)-2-[4-(2,4-Dichlorphenoxy)phenoxy]propionsäure umfassend u.a. als wichtigste Anwendungsform den Methylester, das Diclofop-methyl

20 Pesticide Manual, 10. Aufl. 1994, S.315-317;

9

B4) Clodinafop,

(R)-2-[4-(5-Chlor-3-fluor-2-pyridyloxy)phenoxy]propionsäure

5 umfassend insbesondere auch die Anwendungsform als Clodinafop-propargyl
Pesticide Manual, 10. Aufl. 1994, S.216-217

B5) Mischungen aus B4) und

Cloquintocet,

10

(5-Chlorchinolin-8-yloxy)essigsäure, welches auch als Cloquintocet-mexyl eingesetzt wird und einen besonders bevorzugten Safener für B4) darstellt, Pesticide Manual, 10. Aufl. 1994, S.226-227,

15 B6) Chlortoluron

3-(3-Chlor-p-tolyl)-1,1-dimethylharnstoff Pesticide Manual, 10. Aufl. 1994, S.195-196,

#### B7) Methabenzthiazuron

1-(1,3-Benzothiazol-2-yl)-1,3-dimethylharnstoff Pesticide Manual, 10. Aufl. 1994, S.670-671,

#### 5 B8) Imazamethabenz,

Reaktionsprodukt, aufweisend

( $\pm$ )-6-(4-Isopropyl-4-methyl-4-oxo-2-imidazolin-2-yl)-m-toluylsäure und ( $\pm$ )-6-(4-Isopropyl-4-methyl-4-oxo-2-imidazolin-2-yl)-p-toluylsäure,

wobei jeweils auch die unter der Bezeichnung Imazamethabenz-methyl bekannten Methylester eingesetzt werden können

Pesticide Manual, 10. Aufl. 1994, S.582-584,

#### 15 B9) Tralkoxydim

10

2-[1-(Ethoxyimino)propyl]-3-hydroxy-5-mesitylcyclohex-2-enon

Pesticide Manual, 10. Aufl. 1994, S.995-996,

11

B10) Difenzoquat,

1,2-Dimethyl-3,5-diphenylpyrazolium
z.B. auch als Difenzoquat-metilsulfat
Pesticide Manual, 10. Aufl. 1994, S.330-331

B11) Flamprop, Flamprop-M,

N-Benzoyl-N-(3-chlor-4-fluorophenyl)-DL-alanin
N-Benzoyl-N-(3-chlor-4-fluorophenyl)-D-alanin
umfassend u. a. auch Flamprop-methyl, Flamprop-Mmethyl, Flamprop-M-isopropyl
Pesticide Manual, 10. Aufl. 1994, S.464-465 und 466-468

und

15

B12) Pendimethalin

N-(1-Ethylpropyl)-2,6-dinitro-3,4-xylidin Pesticide Manual, 10. Aufl. 1994, S.779-780 besteht.

Bei den Verbindungen B1) bis B12) handelt es sich um beispielsweise aus der bei der jeweiligen Verbindung angegebenen Quelle bekannte, speziell in Getreide selektiv gegen Gräser wirksame Herbizide. Neben der Grundsubstanz, deren Formel regelmäßig zur Verdeutlichung mit angegeben ist, wird auch auf üblicherweise eingesetzte Abwandlungen der Grundsubstanzen hingewiesen. So wird beispielsweise B4) (Clodinafop) üblicherweise in Form des Propargylesters und Diclofop (B3)) als Methylester eingesetzt usw.. Sofern optische aktive Formen der Typ-B-Verbindungen üblich sind, wurde auch auf diese Formen Bezug genommen (z.B. Fenoxaprop-ethyl und Fenoxaprop-P-ethyl etc.).

Die Verbindungen B1), B3) und B4) gehören zur chemischen

Substanzklasse der 2-(4-Aryloxyphenoxy)propionsäuren bzw.

zu den Esterderivaten. B2), B6) und B7) sind Harnstoffe,
während es sich bei B8) um einen Vertreter der

Imidazolinone, bei B9) um ein Cyclohexandionoxim, bei B11)
um ein Arylalanin und bei B12) um ein 2,6-Dinitroanilin

20 handelt. Obwohl die Vertreter dieser Gruppe also durchaus
relativ unterschiedliche chemische Strukturen aufweisen,
bilden sie dennoch aufgrund ihres Wirkungsspektrums sowie
der Tatsache, daß sie Synergisten für die Verbindungen der
Formel I darstellen, eine zusammengehörige Untergruppe.

25 In weiterhin bevorzugter Ausführungsform der Erfindung enthalten die herbizid wirksamen Kombinationen als Herbizide vom Typ B ein oder mehrere selektiv in Mais vorwiegend gegen Gräser wirksame Herbizide aus der Gruppe, die aus

30 B13) Nicosulfuron

1-(4,6-Dimethoxypyrimidin-2-yl)-3-(3-dimethylcarbamoyl-2-pyridylsulfonyl)harnstoff
Pesticide Manual, 10. Aufl. 1994, S.734-735,

#### B14) Rimsulfuron

1-(4,6-Dimethoxypyrimidin-2-yl)-3-(3-ethylsulfonyl-2-pyridylsulfonyl)harnstoff
Pesticide Manual, 10. Aufl. 1994, S.904-905

und

5

#### 10 B15) Primisulfuron

2-[4,6-bis(difluoromethoxy)pyrimidin-2ylcarbamoylsulfamoyl]benzoesäure das vorwiegend als Primisulfuron-methyl eingesetzt wird, Pesticide Manual, 10. Aufl. 1994, S.829-830

besteht.

Die genannten Verbindungen B13) bis B15) gehören zur chemischen Gruppe der Sulfonylharnstoffe. Sie sind von den Sulfonylharnstoffen der allgemeinen Formel I strukturell verschieden.

Besonders vorteilhafte Mischungen ergeben sich im Rahmen der Erfindung, wenn als Typ-B-Verbindungen Diclofop-methyl,

Fenoxaprop-P-ethyl, Isoproturon, Mischungen von Clodinafoppropargyl mit Cloquintocet-mexyl (bekannt unter der geschützten Bezeichnung Topik<sup>®</sup>), Imazamethabenz-methyl, Nicosulfuron und/oder Rimsulfuron in der erfindungsgemäßen 5 Kombination enthalten sind

Weitere zur Erfindung gehörende Mittel sind solche, die Herbizide vom Typ B aus der Untergruppe Bb) enthalten. Hierbei finden besonders vorteilhaft ein oder mehrere selektiv in Getreide und/oder in Mais gegen Dikotyle wirksame Herbizide aus derjenigen Gruppe Anwendung, welche Aryloxyalkylcarbonsäuren, Hydroxybenzonitrile, Diphenylether, Azole und Pyrazole, Diflufenican und Bentazon umfaßt.

15

Unter den möglichen Aryloxyalkylcarbonsäuren wiederum sind solche Herbizide bevorzugt, die aus der Gruppe ausgewählt sind, die aus

B16) Mecoprop, Mecoprop-P

20

(RS)-2-(4-Chlor-o-tolyloxy) propionsäure
(R)-2-(4-Chlor-o-tolyloxy) propionsäure
Pesticide Manual, 10. Aufl. 1994, S.646-647 und 647-648,

#### 25 B17) MCPA

(4-Chlor-2-methylphenoxy) essigsäure, vorwiegend eingesetzte Formen sind u. a. MCPA-butotyl,

MCPA-dimethylammonium, MCPA-isoctyl, MCPA-Kalium, MCPA-Natrium,

Pesticide Manual, 10. Aufl. 1994, S.638-640,

B18) Dichlorprop, Dichlorprop-P

(RS) -2-(2,4-Dichlorphenoxy) propionsäure

(R)-2-(2,4-Dichlorphenoxy) propionsäure gebräuchlich sind u. a. auch Dichlorprop-butotyl,

Dichlorprop-ethylammonium, Dichlorprop-iso-octyl,
Dichlorprop-Kalium

Pesticide Manual, 10. Aufl. 1994, S.309-311 und 311-312,

B19)2,4-D

5

15 (2,4-Dichlorphenoxy) essigsäure
häufig eingesetzte Formen: 2,4-D-butotyl, 2,4-D-butyl,
2,4-D-dimethylammonium, 2,4-D-diolamin, 2,4-D-isooctyl, 2,4-D-isopropyl, 2,4-D-trolamin,
Pesticide Manual, 10. Aufl. 1994, S.271-273,

#### 20 B20)Dicamba

3,6-Dichlor-o-anissaure angewendet u.a. als Dicamba-dimethylammonium, Dicamba-

Kalium, Dicamba-Natrium, Dicamba-trolamin, Pesticide Manual, 10. Aufl. 1994, S.298-300 und

B21) Fluroxypyr

- 4-Amino-3,5-dichlor-6-fluor-2-pyridyloxyessigsäure, weitere Anwendungsform: Fluroxypyr-meptyl, Pesticide Manual, 10. Aufl. 1994, S.505-507 besteht.
- 10 Von besonderem Interesse sind auch herbizide Mittel mit selektiv in Getreide und/oder Mais gegen Dikotyle wirksamen Hydroxybenzonitrilen. Hierzu gehören bevorzugt B22) Ioxynil

4-Hydroxy-3,5-di-iodobenzonitril,
häufige Anwendungsformen: Ioxynil-octanoat, IoxynilNatrium,
Pesticide Manual, 10. Aufl. 1994, S.598-600 und

B23)Bromoxynil

3,5-Dibromo-4-hydroxy-benzonitril
häufig angewendet als Bromoxynil-octanoat, Bromoxynil-Kalium,

Pesticide Manual, 10. Aufl. 1994, S.121-123.

5

Weitere vorteilhafte erfindungsgemäße Mittel zeichnen sich dadurch aus, daß sie als Herbizide vom Typ B) ein oder mehrere selektiv in Getreide und/oder Mais gegen Dikotyle wirksame Diphenylether enthalten, welche aus den Herbiziden 10 B24)Bifenox

$$CI$$
 $O$ 
 $NO_2$ 

Methyl-5-(2,4-Dichlorphenoxy)-2-nitrobenzoat Pesticide Manual, 10. Aufl. 1994, S.94-96,

#### B25) Fluoroglycofen

15

Ethyl-O-[5-(2-Chlor-α,α,α-trifluor-p-tolyloxy)-2-nitrobenzoyl]glycolsäure, weitere Einsatzform: Fluoroglycofen-ethyl, Pesticide Manual, 10. Aufl. 1994, S.492-494,

#### 20 B26) Acifluorfen

5-(2-Chlor-α,α,α-trifluor-p-tolyloxy)-2nitrobenzoesäure, auch verwendet als Acifluorfen-Natrium, Pesticide Manual, 10. Aufl. 1994, S.12-13,

#### 5 B27) Lactofen

O-[5-(2-Chlor- $\alpha$ , $\alpha$ , $\alpha$ -trifluor-p-tolyloxy)-2-nitrobenzoyl]-DL-lactat Pesticide Manual, 10. Aufl. 1994, S.623,

#### 10 B28) Fomesafen

$$CF_3$$
 $CONHSO_2CH_3$ 
 $CI$ 

5-(2-Chlor- $\alpha$ , $\alpha$ , $\alpha$ -trifluor-p-tolyloxy)-N-methylsulfonyl-2-nitrobenzamid, eingesetzt auch als Fomesafen-Natrium, Pesticide Manual, 10. Aufl. 1994, S.520-521 und

#### B29) Oxyfluorfen

15

2-Chlor-α,α,α-trifluoro-p-tolyl-3-ethoxy-4nitrophenylether Pesticide Manual, 10. Aufl. 1994, S.764-765 ausgewählt sind.

5

15

Auch noch von besonderem Interesse sind herbizide Mittel, die als Verbindung vom Typ B ein oder mehrere selektiv in Getreide und/oder Mais gegen Dikotyle wirksame Azole und Pyrazole enthalten, welche aus der Gruppe ausgewählt sind, die aus den Herbiziden B30) ET-751

Ethyl 2-Chlor-5-(4-chlor-5-difluoromethoxy-1-methylpyrazol-3-yl)-4-fluorophenoxyacetat
Pesticide Manual, 10. Aufl. 1994, S.400 und

B31)Azolen der allgemeinen Formel II

$$R^4$$
 $R^5$ 
 $R^2$ 
 $R^6$ 
 $R^1$ 
 $R^6$ 
 $R^1$ 

worin R<sup>1</sup>

 $(C_1-C_4)$ -Alkyl ist,

	R <sup>2</sup>	$(C_1-C_4)$ -Alkyl, $(C_1-C_4)$ -Alkylthio oder $(C_1-C_4)$ -
		Alkoxy ist, von denen jeder Rest durch ein
		oder mehrere Halogenatome substituiert sein
		kann, oder
5	$R^1$ und $R^2$	zusammen die Gruppe $(CH_2)_m$ bilden mit $m = 3$
		oder 4,
	R <sup>3</sup>	Wasserstoff oder Halogen ist,
	R⁴	Wasserstoff oder (C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub> )-Alkyl ist,
	R <sup>5</sup>	Wasserstoff, Nitro, Cyano oder eine der
10		Gruppen $-COOR^7$ , $-C(=X)NR^7R^8$ oder $-C(=X)R^{10}$
		ist,
	R <sup>6</sup>	Wasserstoff, Halogen, Cyano, (C1-C4)-Alkyl,
		(C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub> )-Alkylthio oder -NR <sup>11</sup> R <sup>12</sup> ist,
	$R^7$ und $R^8$	gleich oder verschieden Wasserstoff oder (C1-
15 .		C <sub>4</sub> )-Alkyl sind, oder
	R <sup>7</sup> und R <sup>8</sup>	zusammen mit dem Stickstoff, an den sie
		gebunden sind einen gesättigten 5 oder 6
		gliedrigen carbozyklischen Ring bilden,
	R <sup>10</sup>	Wasserstoff oder (C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub> )-Alkyl ist, wobei
20		letztere gegebenenfalls mit einem oder
		mehreren Halogenatomen substituiert sein
		können, und
	R <sup>11</sup> u. R <sup>12</sup>	gleich oder verschieden Wasserstoff, $(C_1-C_4)$ -
		Alkyl oder $(C_1-C_4)$ -Alkoxycarbonyl sind, wobei
25	R'1 u. R'2	zusammen mit dem Stickstoff, an den sie
		gebunden sind, einen 3, 5 oder 6 gliedrigen
		carbozyklischen oder aromatischen Ring bilden
		können, in welchem ein C-Atom optionell durch
		ein O-Atom ersetzt sein kann;
30		

wobei die Azole der allgemeinen Formel II u. a. aus der WO 94/08999 bekannt sind,

besteht.

Bevorzugt als Typ B Verbindung ist auch

#### B32) Diflufenican

2',4'-Difluor-2-(α,α,α-trifluoro-mtolyloxy)nicotinanilid Pesticide Manual, 10. Aufl. 1994, S.335-336.

Eine weitere vorteilhafte Ausführungsform der Erfindung kennzeichnet sich dadurch, daß ein herbizides Mittel als Herbizid vom Typ B B33)Bentazon

10

5

3-Isopropyl-1*H*-2,1,3-benzothiadiazin-4(3*H*)-on-2,2-dioxid

Pesticide Manual, 10. Aufl. 1994, S.90-91,

enthält.

- 15 Von den Typ B Verbindungen mit Selektivität in Getreide und/oder Mais und Wirksamkeit gegen Dikotyle {Untergruppe Bb) mit den herbiziden Wirkstoffen B16) B33) sowie deren gebräuchlichen Abbkömmlingen} eignen sich MCPA, Mecoprop, Dicamba, Fluroxypyr, Diflufenican, Ioxynil und/oder
- 20 Fluoroglycofen als Bestandteil eines erfindungsgemäßen herbiziden Mittels ganz besonders.

Eine dritte Untergruppe von Verbindungen, deren Zumischung zu Verbindungen des Typs A die Erzielung von herbiziden Mitteln mit herausragenden Eigenschaften gestattet ist die Untergruppe Bc) der selektiv in Getreide und/oder Mais 5 gegen Gräser und Dikotyle wirksamen Herbizide. Typ-B-Substanzen mit diesem Wirkungsprofil finden sich bevorzugt in den chemischen Substanzklassen der Triazinderivate, Chloracetanilide und der Sulfonylharnstoffe, die von den in Formel I angegebenen Sulfonylharnstoffen verschieden sind.

10

20

Bevorzugte Vertreter sind u.a. solche, die vorwiegend selektiv in Getreide und gegebenenfalls in Mais gegen Gräser und Dikotyle eingesetzt werden können. Hierzu gehören vor allem die herbizid wirksamen Triazinderivate und Chloracetanilide, die aus der Gruppe ausgewählt sind, welche die Wirkstoffe

B34) Metolachlor

2-Chlor-6´-ethyl-N-(2-methoxy-1-methylethyl)acet-o-toluidid
Pesticide Manual, 10. Aufl. 1994, S.693-694,

B35) Metribuzin

$$(CH_3)_3C$$
 $N-N$ 
 $SCH_3$ 
 $NH_2$ 

4-Amino-6-tert-butyl-4,5-dihydro-3-methylthio-1,2,4triazin-5-on Pesticide Manual, 10. Aufl. 1994, S.699-700, 23

B36)Atrazin

6-Chlor- $N^2$ -ethyl- $N^4$ -isopropyl-1,3,5-triazin-2,4-diamin Pesticide Manual, 10. Aufl. 1994, S.51-52,

#### 5 B37) Terbuthylazin

 $N^2$ -tert-butyl-6-chlor- $N^4$ -ethyl-1,3,5-triazin-2,4-diamin Pesticide Manual, 10. Aufl. 1994, S.960-961,

#### B38) Alachlor

10

2-Chlor-2',6'-diethyl-N-methoxymethylacetanilid Pesticide Manual, 10. Aufl. 1994, S.21-22,

#### B39) Acetochlor

2-Chlor-N-ethoxymethyl-6'-ethylacet-o-toluidid Pesticide Manual, 10. Aufl. 1994, S.10-11 und

24

B40) Dimethenamid

(RS) -2-Chlor-N-(2,4-dimethyl-3-thienyl)-N-(2-methoxy-1-methylethyl) acetamid

5 Pesticide Manual, 10. Aufl. 1994, S.345-346

umfaßt.

Ferner weisen die herbiziden Mittel der Erfindung in vorteilhafter Ausgestaltung als Komponente vom Typ B ein oder mehrere selektiv in Getreide und gegebenenfalls

10 selektiv in Mais gegen Gräser und Dikotyle wirksame Sulfonylharnstoffe auf, die von den Typ A Verbindungen verschiedenen sind. Besonders bevorzugte Sulfonylharnstoffe dieser Art sind u. a.

B41) Amidosulfuron

15

20

1-(4,6-Dimethoxypyrimidin-2-y1)-3mesyl(methyl)sulfamoylharnstoff
Pesticide Manual, 10. Aufl. 1994, S.34-35,

B42) Metsulfuron

2-(4-Methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2ylcarbamoylsulfamoyl)benzoesäure, üblicherweise eingesetzt als Metsulfuron-methyl, Pesticide Manual, 10. Aufl. 1994, S.701-702,

#### 5 B43) Tribenuron

2-[4-Methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2yl (methyl) carbamoylsulfamoyl]benzoesäure,
üblicherweise eingesetzt als Tribenuron-methyl
Pesticide Manual, 10. Aufl. 1994, S.1010-1011,

#### B44) Thifensulfuron

3-(4-Methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-ylcarbamoylsulfamoyl)thiophen-2-carbonsaure,
meist verwendet als Thifensulfuron-methyl
Pesticide Manual, 10. Aufl. 1994, S.976-978,

### B45) Triasulfuron

5

10

15

1-[2-(2-Chloroethoxy)phenylsulfonyl]-3-(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)harnstoff
Pesticide Manual, 10. Aufl. 1994, S.1005-1006,

### B46) Chlorsulfuron

1-(2-Chlorphenylsulfonyl)-3-(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)harnstoff
Pesticide Manual, 10. Aufl. 1994, S.203-205,

### B47) Prosulfuron oder CGA-152005

1-(4-Methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)-3-[2-(3,3,3-trifluoropropyl)phenylsulfonyl]harnstoff
Pesticide Manual, 10. Aufl. 1994, S.865-866,

B48) Sulfonylharnstoffe der allgemeinen Formel III

$$\begin{array}{c}
R^{3} \\
W \\
SO_{2}NHC-N-Z \\
R^{4} \\
N-Y
\end{array}$$
(III),

worin

	R <sup>1</sup>	$(C_1-C_4)$ -Alkyl, $(C_2-C_4)$ -Alkenyl oder $(C_2-C_4)$ -Alkinyl, vorzugsweise $(C_1-C_4)$ -Alkyl, Allyl oder Propargyl,
5	R <sup>2</sup>	CO-R <sup>5</sup> , COOR <sup>6</sup> , CO-NR <sup>8</sup> R <sup>9</sup> , CS-NR <sup>10</sup> R <sup>11</sup> , SO <sub>2</sub> R <sup>14</sup> oder SO <sub>2</sub> NR <sup>15</sup> R <sup>16</sup>
	R <sup>3</sup>	COR <sup>17</sup> , COOR <sup>18</sup> , CONR <sup>19</sup> R <sup>20</sup> oder CO-ON=CR <sup>22</sup> R <sup>23</sup> , vorzugsweise COOR <sup>18</sup> ,
	R <sup>4</sup>	Wasserstoff oder $(C_1-C_4)$ -Alkyl, vorzugsweise Wasserstoff oder Methyl,
10	R <sup>5</sup>	Wasserstoff, $(C_1-C_6)$ -Alkyl, das
		unsubstituiert oder durch einen oder mehrere
		Reste aus der Gruppe Halogen, (C1-C4)-Alkoxy,
		(C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub> )-Alkylthio oder NR <sup>31</sup> R <sup>32</sup> substituiert
		ist, oder $(C_3-C_6)$ -Cycloalkyl,
15		unsubstituiertes oder substituiertes Phenyl,
		unsubstituiertes oder substituiertes Benzyl
		oder unsubstituiertes oder substituiertes
		Heteroaryl, vorzugsweise H, $(C_1-C_6)$ -Alkyl,
		$(C_1-C_4)$ -Haloalkyl, Cyclopropyl, Cyclopentyl,
20		Cyclohexyl, Phenyl oder Heteroaryl, wobei die
		letztgenannten zwei Reste unsubstituiert oder
		durch einen oder mehrere Reste aus der Gruppe
		$(C_1-C_4)$ -Alkyl, $(C_1-C_4)$ -Alkoxy und Halogen
25	R <sup>6</sup>	substituiert sind,
25	R	$(C_1-C_6)$ -Alkyl, $(C_2-C_6)$ -Alkenyl, $(C_2-C_6)$ -
		Alkinyl, $(C_1-C_6)$ -Haloalkyl oder $(C_3-C_6)$ -
	•	Cycloalkyl, vorzugsweise (C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub> )-Alkyl, (C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub> )
		C <sub>4</sub> )-Haloalkyl, Allyl, Propargyl oder (C <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> )-
30	R <sup>7</sup>	Cyclopropyl,
30	R <sup>8</sup>	(C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub> )-Alkyl,
	K	Wasserstoff, $(C_1-C_6)$ -Alkyl, $(C_1-C_4)$ -Haloalkyl,
	R <sup>9</sup>	(C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub> )-Alkoxy oder (C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub> -Alkoxy)-carbonyl,
	K	Wasserstoff, (C <sub>1</sub> -C <sub>5</sub> )-Alkyl, das
35		unsubstituiert oder durch einen oder mehrere
		Reste aus der Gruppe Halogen, $(C_1-C_4)$ -Alkoxy und $NR^{31}R^{32}$ substituiert ist, oder $CO-R^{33}$ ,
		CO-OR <sup>34</sup> oder CO-NR <sup>35</sup> R <sup>36</sup> oder
		CO ON OUEI CO-NK K OUEI

```
R<sup>8</sup> und R<sup>9</sup> zusammengenommen einen bivalenten Rest der
                       Formel -(CH_2)_4-, -(CH_2)_5- oder -CH_2CH_2-O-
                       CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-,
          R^{10}
                       analog R<sup>8</sup>,
           R^{11}
   5
                       analog R<sup>9</sup>,
           R^{12}
                       analog R<sup>6</sup>,
          R<sup>13</sup>
                       analog R<sup>6</sup>,
          R14
                       (C_1-C_6)-Alkyl, (C_1-C_6)-Haloalkyl, vorzugsweise
                       (C_1-C_4)-Alkyl oder (C_1-C_4)-Haloalkyl,
          R^{15}, R^{16}
                       unabhängig voneinander gleich oder
 10
                       verschieden Wasserstoff oder (C_1-C_4)-Alkyl,
          R17
                       Wasserstoff, (C_1-C_4)-Alkyl, (C_1-C_4)-Haloalkyl,
                       (C3-C6)-Cycloalkyl, Phenyl oder Heteroaryl,
                       wobei die letztgenannten zwei Reste
                       unsubstituiert oder substituiert sind,
 15
          R<sup>18</sup>
                      Wasserstoff, (C_1-C_4)-Alkyl, (C_2-C_6)-Alkenyl
                      oder (C_2-C_6)-Alkinyl , wobei die
                      letztgenannten drei Reste unsubstituiert oder
                      durch einen oder mehrere Reste aus der Gruppe
                      Halogen, (C_1-C_4)-Alkoxy, (C_1-C_4)-Alkylthio und
20
                      NR^{31}R^{32} substituiert sind, oder (C_3-C_6)-
                      Cycloalkyl oder (C_3-C_6)-Cycloalkyl-(C_1-C_3)-
                      Alkyl,
         R19
                      analog R8
         R<sup>20</sup>
25
                      analog R9
         R^{22} u. R^{23} unabhängig voneinander gleich oder
                      verschieden Wasserstoff oder (C1-C2)-Alkyl
                      sind,
         R<sup>29</sup>
                      Wasserstoff, Hydroxy, Amino, NHCH<sub>3</sub>, N(CH_3)_2,
30
                      (C_1-C_4)-Alkyl oder (C_1-C_4)-Alkoxy,
         R^{30}
                     Wasserstoff oder (C_1-C_4)-Alkyl,
         die R<sup>31</sup> u. R<sup>32</sup>
                             unabhängig voneinander gleich oder
                     verschieden Wasserstoff oder (C_1-C_4)-Alkyl,
         R^{33}
                     Wasserstoff, (C_1-C_4)-Alkyl, (C_1-C_4)-Haloalkyl,
35
                      (C_3-C_6)-Cycloalkyl oder Phenyl, das
                     unsubstituiert oder durch einen oder mehrere
```

	R <sup>34</sup>	Reste aus der Gruppe Halogen, $(C_1-C_4)$ -Alkyl und $(C_1-C_4)$ -Alkoxy substituiert ist, $(C_1-C_4)$ -Alkyl, Allyl, Propargyl oder Cycloalkyl,
5	$R^{35}$ u. $R^{36}$	unabhängig voneinander gleich oder
		verschieden Wasserstoff oder (C1-C4)-Alkyl,
	W	Sauerstoff oder Schwefel,
	X	$(C_1-C_4)$ -Alkyl, $(C_1-C_4)$ -Alkoxy, $(C_1-C_4)$ -
		Haloalkyl, (C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub> )-Alkylthio, Halogen oder
10		Mono- oder Di-(C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub> -alkyl)-amino,
		vorzugsweise Methyl, Ethyl, Methoxy, Ethoxy,
		Methylthio, Ethylthio, Chlor, Chlor, NHCH <sub>3</sub> oder N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ,
	Y	$(C_1-C_4)$ -Alkyl, $(C_1-C_4)$ -Alkoxy, $(C_1-C_4)$ -Haloalkyl
15		oder (C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub> )-Alkylthio, vorzugsweise Methyl,
		Ethyl, Methoxy, Ethoxy und
	Z	CH oder N
	bedeutet,	

wobei die Sulfonylharnstoffe der allgemeinen Formel III aus 20 WO 94/10154 bekannt sind,

wobei von besonderem Interesse als Kombinationspartner B) Verbindungen der allgemeinen Formel III sind, worin

,	MOT TII	
25	$R^1$	Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl oder Allyl
	R <sup>2</sup>	$CO-R^5$ , $COOR^6$ , $CO-NR^8R^9$ , $CS-NR^{10}R^{11}$ , $SO_2R^{14}$ oder $SO_2NR^{15}R^{16}$ ,
	$R^3$	COR <sup>17</sup> , COOR <sup>18</sup> , CONR <sup>19</sup> R <sup>20</sup> oder CO-ON=CR <sup>22</sup> R <sup>23</sup> ist,
	R <sup>4</sup>	Wasserstoff oder (C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub> )-Alkyl ist,
30	R⁵	Wasserstoff, $(C_1-C_4)$ -Alkyl, $(C_1-C_2)$ -Haloalkyl,
		Cyclopropyl, Phenyl, Benzyl oder Heteroaryl
		mit 5 oder 6 Ringatomen ist, wobei die
		letztgenannten 3 Reste unsubstituiert oder
		durch ein oder mehrere Halogenatome
35		substituiert sind,
	R <sup>6</sup>	$(C_1-C_4)$ -Alkyl, Allyl, Propargyl oder
		Cyclopropyl ist.

	R <sup>8</sup>	Wasserstoff, $(C_1-C_4)$ -Alkyl, $(C_1-C_4)$ -Haloalkyl
		oder (C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub> -Alkoxy)-carbonyl ist
	$R^9-R^{11}$	unabhängig voneinander gleich oder
		verschieden H oder $(C_1-C_4)$ -Alkyl sind,
5		$(C_1-C_4)$ -Alkyl ist,
	R <sup>15</sup> u. R <sup>16</sup>	unabhāngig voneinander gleich oder
		verschieden Wasserstoff oder (C1-C4)-Alkyl
		sind,
	R <sup>17</sup>	Wasserstoff, $(C_1-C_4)$ -Alkyl, $(C_1-C_4)$ -Haloalkyl,
10		(C3-C6)-Cycloalkyl, Phenyl oder Heteroaryl
		ist, wobei die letztgenannten zwei Reste
		unsubstituiert oder substituiert sind,
	R <sup>18</sup>	Wasserstoff, $(C_1-C_4)$ -Alkyl, $(C_2-C_6)$ -Alkenyl
		oder (C2-C6)-Alkinyl , wobei die
15		letztgenannten drei Reste unsubstituiert oder
		durch einen oder mehrere Reste aus der Gruppe
		Halogen, $(C_1-C_4)$ -Alkoxy, $(C_1-C_4)$ -Alkylthio und
		$NR^{31}R^{32}$ substituiert sind, oder $(C_3-C_6)$ -
		Cycloalkyl oder $(C_3-C_6)$ -Cycloalkyl- $(C_1-C_3)$ -
20	R <sup>19</sup>	Alkyl,
	R <sup>20</sup>	analog R <sup>6</sup>
		analog R <sup>9</sup>
	R U.R	unabhängig voneinander gleich oder
25		verschieden Wasserstoff oder (C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub> )-Alkyl
2.5	D <sup>31</sup> 11 D <sup>32</sup>	sind,
	K U. K	unabhängig voneinander gleich oder
		verschieden Wasserstoff oder $(C_1-C_4)$ -Alkyl sind,
	W	Sauerstoff oder Schwefel ist,
30	x	$(C_1-C_4)$ -Alkyl, $(C_1-C_4)$ -Alkoxy, $(C_1-C_4)$ -
		Haloalkyl, $(C_1-C_4)$ -Alkylthio, Halogen oder
		Mono- oder Di-(C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub> -alkyl)-amino ist,
	Y	$(C_1-C_4)$ -Alkyl, $(C_1-C_4)$ -Alkoxy, $(C_1-C_4)$ -Haloalkyl
		oder $(C_1-C_4)$ -Alkylthio ist, und
35	Z	CH oder N
	bedeutet,	
	•	

wobei von ganz besonderem Interesse als Kombinationspartner B) auch Verbindungen der allgemeinen Formel III sind, worin

	R <sup>1</sup>	Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl oder Allyl,
5	R <sup>2</sup>	$CO-R^5$ , $COOR^6$ , $CO-NR^8R^9$ , $CS-NR^{10}R^{11}$ , $SO_2R^{14}$ oder $SO_2NR^{15}R^{16}$ ,
	R⁵	Wasserstoff, (C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub> )-Alkyl, (C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub> )-Haloalkyl, Cyclopropyl, Phenyl, Benzyl oder Heteroaryl mit 5 oder 6 Ringatomen ist, wobei die
10		letztgenannten 3 Reste unsubstituiert oder durch ein oder mehrere Halogenatome
		substituiert sind,
	$R^6$	(C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub> )-Alkyl, Allyl, Propargyl oder Cyclopropyl,
15	R <sup>8</sup>	Wasserstoff, $(C_1-C_4)$ -Alkyl, $(C_1-C_4)$ -Haloalkyl
	$R^9-R^{11}$	oder (C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub> -Alkoxy)-carbonyl unabhängig voneinander gleich oder
	•	verschieden H oder $(C_1-C_4)$ -Alkyl,
	R <sup>14</sup>	(C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub> )-Alkyl und
20	$R^{15}$ u. $R^{16}$	unabhängig voneinander gleich oder

20 R<sup>15</sup> u. R<sup>16</sup> unabhängig voneinander gleich oder verschieden Wasserstoff oder (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkyl, bedeutet,

wobei außerordentlich zweckmäßige Kombinationspartner B)
25 Verbindungen der allgemeinen Formel III sind,
worin

H, CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, n- oder i-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, n-, i-, t- oder 2-Butyl, n-Pentyl, CF<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>Cl, CCl<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>Br, CH<sub>2</sub>CCl<sub>3</sub>, Cyclopropyl, Phenyl, Thienyl, Furyl oder Pyridyl, wobei die letztgenannten vier Reste durch 1 bis 3 Halogenatome substituiert sein können,

bedeutet,

B49) Flupyrsulfuron (DPX-KE459)

bevorzugt als Natriumsalz, vorgestellt auf der Brighton Crop Protection Conference Weeds 1995,

und/oder

5

B50)Sulfosulfuron (MON37500)

vorgestellt auf der Brighton Crop Protection Conference Weeds 1995.

Weiterhin weisen die herbiziden Mittel der Erfindung in noch einer weiteren bevorzugten Ausführungsform als Komponente vom Typ B

15 B51) KIH-2023

$$\begin{array}{c|c} CH_3O & CO_2Na & OCH_3 \\ \hline \\ CH_3O & OCH_3 \\ \end{array}$$

Natrium 2,6-Bis[(4,6-dimethoxypyrimidin-2-yl)oxy]benzoat Pesticide Manual, 10. Aufl. 1994, S.620 auf.

Von den Typ B Verbindungen mit Selektivität in Getreide und/oder Mais und Wirksamkeit gegen Gräser und Dikotyle

5 {Untergruppe Bc} mit den herbiziden Wirkstoffen B34) - B51) sowie deren gebräuchlichen Abbkömmlingen} eignen sich Atrazin, Metsulfuron-methyl, Tribenuron-methyl und/oder Amidosulfuron ganz besonders als Bestandteil eines erfindungsgemäßen herbiziden Mittels.

10

Eine vierte Untergruppe von Verbindungen, deren Zumischung zu Verbindungen des Typs A die Erzielung von herbiziden Mitteln mit überadditiver Wirksamkeit gestattet, ist die Untergruppe Bd) der im Nichtkulturland nichtselektiven und/oder in transgenen Kulturen selektiven Herbizide mit Wirkung gegen Ungräser und Unkräuter. Typ B Substanzen die diese Beschreibung erfüllen sind u. a. B52)Glufosinate, Glufosinate-P

4-[Hydroxy(methyl)phosphinoyl]-DL-homoalanin,
4-[Hydroxy(methyl)phosphinoyl]-L-homoalanin,
die jeweils bevorzugt als Glufosinate-Ammonium oder
Glufosinate-P-Ammonium verwendet werden,
Pesticide Manual, 10. Aufl. 1994, S.541-542 und/oder

#### 25 B53)Glyphosate

N-(Phosphonomethyl)glycin,
das bevorzugt als Glyphosate-isopropylammonium,
Glyphosate-sesquinatrium, Glyphosate-trimesium

eingesetzt wird, Pesticide Manual, 10. Aufl. 1994, S.542-544.

- Kombinationen aus den Wirkstoffen A + B zeigen überadditive

  5 Effekte, d. h. bei gleicher Kontrolle der Schadpflanzen wird es durch die erfindungsgemäßen herbiziden Mittel möglich, die Aufwandmenge zu senken und/oder die Sicherheitsmarge auf vor allem Getreide und/oder Mais-Kulturen zu erhöhen. Beides ist sowohl ökonomisch als auch ökolgisch sinnvoll. Die Wahl der von den Komponenten A + B einzusetzenden Mengen, das Verhältnis der Komponenten A : B und die zeitliche Reihenfolge der Ausbringung sind dabei ebenso wie beispielsweise die zu wählende Formulierung von einer ganzen Reihe von Faktoren abhängig. In diesem

  15 Zusammenhang nicht unbedeutend sind u. a. die Art der Mischungspartner, das Entwicklungsstadium der Unkräuter oder Ungräser, das zu bekämpfende Unkrautspektrum, Umweltfaktoren, Klimabedingungen, Bodenverhältnisse etc.
- 20 In ganz besonders bevorzugter erfindungsgemäßer Ausführungsform kennzeichnen sich erfindungsgemäße herbizide Mittel dadurch, daß sie einen synergistisch wirksamen Gehalt einer Kombination der Verbindungen der Formel I oder deren Salze (Typ-A-Verbindungen) mit
  25 Verbindungen aus der Gruppe B aufweisen. Dabei ist vor
- 25 Verbindungen aus der Gruppe B aufweisen. Dabei ist vor allem hervorzuheben, daß selbst in Kombinationen mit Aufwandmengen oder Gewichtsverhältnissen von A:B, bei denen ein Synergismus nicht in jedem Falle ohne weiteres nachzuweisen ist etwa weil die Einzelverbindungen
- 30 üblicherweise in der Kombination in sehr unterschiedlichen Aufwandmengen eingesetzt werden oder auch weil die Kontrolle der Schadpflanzen bereits durch die Einzelverbindungen sehr gut ist - den herbiziden Mitteln der Erfindung in der Regel eine synergistische Wirkung 35 inhärent ist

Die Gewichtsverhältnisse A:B der kombinierten Herbizide können wie erwähnt ebenso wie deren Aufwandmengen innerhalb weiter Grenzen schwanken. Im Rahmen der Erfindung sind Mittel bevorzugt, welche Verbindungen der Formel I oder deren Salze (Typ-A-Verbindungen) und Verbindungen aus der Gruppe B in einem Gewichtsverhältnis von 1:2500 bis 20:1 enthalten.

Vorzugsweise werden folgende Gewichtsverhältnisse angewendet:

Typ-B-Verbindungen	Mischungsverhältnisse A:B		
	Standard	bevorzugt	
Ba)		.	
Gräserherbizide	1:500 bis 1:1	1:200 bis 1:2	
in Getreide			
${z.B. B1} - B12)$			
Ba)			
Gräserherbizide	1:30 bis 8:1	1:10 bis 1:1	
in Mais		2.20 225 2.1	
$\{z.B. B13\} - B15\}$			
Bb)			
Dikotylenherbizide	1:1500 bis 1:1	1:500 bis 1:10	
in Getreide u. Mais		1 -1000 515 1:10	
{z.B. B16) - B21)}			
Bb)			
Dikotylenherbizide	1:500 bis 1:1	1:200 bis 1:3	
in Getreide u. Mais			
{z.B. B22) u. B23)}			
Bb)			
Dikotylenherbizide	1:500 bis 8:1	1:300 bis 2:1	
in Getreide u. Mais		2.20	
$\{z.B. B24\} - B29\}$			
Bb)			
Dikotylenherbizide	1:20 bis 20:1	1:10 bis 10:1	
in Getreide u. Mais		3020 220.1	
$\{z.B. B30) u. B31\}$			
Bb)			
Dikotylenherbizide	1:250 bis 1:1	1:100 bis 1:3	
in Getreide u. Mais	_	2.5	
{z.B. B32)}			

Typ-B-Verbindungen	1021			
Typ-b-verbriidmigen	Mischungsverhåltnisse A:B			
	Standard	bevorzugt		
Bb)				
Dikotylenherbizide	1:2500 bis 1:5	1:2000 bis 1:10		
in Getreide u. Mais				
{z.B. B33)}				
Bc)				
Gräser- u. Dikotylen-				
herbizide in Getreide	1:2500 bis 1:2	1:2000 bis 1:4		
u./o. Mais				
{z.B. B34) - B40)}				
Bc)		·		
Gräser- u. Dikotylen-				
herbizide in Getreide	1:40 bis 20:1	1:20 bis 10:1		
u./o. Mais		,		
{z.B. B41) - B51)}				
Bd)				
Nichtselektive oder nur				
in transgenen Kulturen	1:1500 bis 1:2	1:1000 bis 1:10		
selektive				
Breitbandherbizide				
{z.B. B52) u. B53)}				

Die Aufwandmengen des Herbizids A in den erfindungsgemäßen

5 Wirkstoffkombinationen liegen zwischen 0,1 und 100 g ai/ha
(ai = active ingredients, d.h. Aufwandmenge bezogen auf den aktiven Wirkstoff), bevorzugt zwischen 2 und 40 g ai/ha.

Die Aufwandmengen von Verbindungen des Typs B betragen in den erfindungsgemäßen Mischungen in der Regel:

Tyn-R-Verhindungen				
Typ-B-Verbindungen	Aufwandmengen g ai/ha			
	Standard	bevorzugt		
Ba)				
Gräserherbizide	10 bis 4000	50 bis 1000		
in Getreide				
{z.B. B1) - B12)}	•			
Ba)				
Gräserherbizide	5 bis 60	5 bis 30		
in Mais				
{z.B. B13) - B15)}				
Bb)				
Dikotylenherbizide	50 bis 3000	100 bis 2000		
in Getreide u. Mais				
${z.B. B16} - B21)$				
Bb)	·			
Dikotylenherbizide	50 bis 1000	100 bis 500		
in Getreide u. Mais		200 225 300		
{z.B. B22) u. B23)}				
Bb)				
Dikotylenherbizide	5 bis 1000	10 bis 500		
in Getreide u. Mais		10 DIS 300		
{z.B. B24) - B29)}				
Bb)				
Dikotylenherbizide	3 bis 25	5 bis 20		
in Getreide u. Mais	3 213 25	5 DIS 20		
{z.B. B30) u. B31)}				
Bb)				
Dikotylenherbizide	50 bis 500	100 11		
in Getreide u. Mais		100 bis 250		
{z.B. B32)}				

	T	
Bb)		
Dikotylenherbizide	500 bis 2500	750 bis 2000
in Getreide u. Mais		
{z.B. B33)}		
Bc)		
Gräser- u. Dikotylen-		
herbizide in Getreide	100 bis 5000	250 bis 2500
u./o. Mais		
${z.B. B34} - B40)}$		
Bc)		
Gråser- u. Dikotylen-		
herbizide in Getreide	2 bis 80	5 bis 50
u./o. Mais		
{z.B. B41) - B51)}		
Bd)		
Nichtselektive oder nur		
in transgenen Kulturen	100 bis 3000	100 bis 1000
selektive		
Breitbandherbizide		•
{z.B. B52) u. B53)}		

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen können sowohl als Mischformulierungen der beiden Komponenten vorliegen,

5 die dann in üblicher Weise mit Wasser verdünnt zur Anwendung gebracht werden, oder auch als sogenannte Tankmischungen durch gemeinsame Verdünnung der getrennt formulierten Komponenten mit Wasser hergestellt werden

- Die Wirkstoffe der Typen A und B können auf verschiedene Art formuliert werden, je nachdem welche biologischen und/oder chemisch-physikalischen Parameter vorgegeben sind. Als Formulierungsmöglichkeiten kommen beispielsweise in Frage:
- 15 Spritzpulver (WP), emulgierbare Konzentrate (EC), wasserlösliche Pulver (SP), wasserlösliche Konzentrate (SL), konzentrierte Emulsionen (BW) wie Öl-in-Wasser und

Wasser-in-Öl-Emulsionen, versprühbare Lösungen oder Emulsionen, Kapselsuspensionen (CS), Dispersionen auf Öloder Wasserbasis (SC), Suspoemulsionen, Suspensionskonzentrate, Stäubemittel (DP), Ölmischbare Lösungen (OL), Beizmittel, Granulate (GR) in Form von Mikro-, Sprüh-, Aufzugs- und Adsorptionsgranulaten, Granulate für die Boden- oder Streuapplikation, wasserlösliche Granulate (SG), wasserdispergierbare Granulate (WG), ULV-Formulierungen, Mikrokapseln und Wachse.

Diese einzelnen Formulierungstypen sind im Prinzip bekannt und werden beispielsweise beschrieben in: Winnacker-Küchler, "Chemische Technologie" Band 7, C. Hauser Verlag München, 4. Aufl. 1986; Wade van Valkenburg, "Pesticide 15 Formulations", Marcel Dekker N. Y., 1973; K. Martens, "Spray Drying Handbook", 3rd Ed. 1979, G. Goodwin Ltd. London.

Die notwendigen Formulierungshilfsmittel wie
Inertmaterialien, Tenside, Lösungsmittel und weitere

Zusatzstoffe sind ebenfalls bekannt und werden
beispielsweise beschrieben in: Watkins, "Handbook of
Insecticide Dust Diluents and Carriers", 2nd Ed., Darland
Books, Caldwell N. J.; H. v. Olphen "Introduction to Clay
Colloid Chemistry", 2nd Ed., J. Wiley & Sons, N. Y.;

Marsden "Solvents Guide, 2nd Ed., Interscience, N. Y. 1963;
McCutcheon's "Detergents and Emulsifiers Annual", MC Publ.
Corp., Ridgewood N. J.; Sisley and Wood, "Encyclopedia of
Surface Active Agents", Chem. Publ. Co. Inc., N. Y. 1964;
Schönfeldt, "Grenzflächenaktive Äthylenoxidaddukte", Wiss.

Verlagsgesellschaft, Stuttgart 1976: Winnacker-Küchler

30 Verlagsgesellschaft, Stuttgart 1976; Winnacker-Küchler "Chemische Technologie", Band 7, C. Hauser Verlag München, 4. Aufl. 1986.

Auf der Basis dieser Formulierungen lassen sich auch Kombinationen mit anderen pestizid wirksamen Stoffen, 35 Herbiziden, Insektiziden, Fungiziden, sowie Antidots, Tankmix.

formuliert.

Safenern, Düngemitteln und/oder Wachstumsregulatoren herstellen, z.B. in Form einer Fertigformulierung oder als

41

Besonders vorteilhaft werden die Herbizid-Kombinationen der Erfindung hergestellt, indem man die Verbindungen der Formel I oder deren Salze (Typ-A-Verbindungen) mit einer oder mehreren Verbindungen des Typs B analog einer üblichen Pflanzenschutzformulierung aus der Gruppe enthaltend wasserlösliche Spritzpulver (WP), wasserdispergierbare 10 Granulate (WDG), wasseremulgierbare Granulate (WEG), Suspoemulsionen (SE) und Öl-Suspensionskonzentrate (SC)

Spritzpulver sind in Wasser gleichmäßig dispergierbare Präparate, die neben den Wirkstoffen außer einem

- 15 Verdünnungs- oder Inertstoff noch Tenside ionischer und/oder nichtionischer Art (Netzmittel, Dispergiermittel), z. B. polyoxyethylierte Alkylphenole, polyoxyethylierte Fettalkohole und Fettamine,
- Fettalkoholpolyglykolethersulfate, Alkansulfonate oder 20 Alkylarylsulfonate, ligninsulfonsaures Natrium, 2,2'-dinaphthylmethan-6,6'-disulfonsaures Natrium, dibutylnaphthalinsulfonsaures Natrium oder auch oleylmethyltaurinsaures Natrium enthalten.
- Emulgierbare Konzentrate werden durch Auflösen des

  Wirkstoffes oder der Wirkstoffe in einem organischen
  Lösungsmittel, z. B. Butanol, Cyclohexanon,

  Dimethylformamid, Xylol oder auch höhersiedenden Aromaten
  oder Kohlenwasserstoffen unter Zusatz von einem oder
  mehreren Tensiden ionischer und/oder nichtionischer Art
- 30 (Emulgatoren) hergestellt. Als Emulgatoren können beispielsweise verwendet werden: Alkylarylsulfonsaure Calcium-Salze wie Ca-Dodecylbenzolsulfonat oder nichtionische Emulgatoren wie Fettsäurepolyglykolester, Alkylarylpolyglykolether, Fettalkoholpolyglykolether,
- 35 Propylenoxid-Ethylenoxid-Kondensationsprodukte (z. B.

Blockcopolymere), Alkylpolyether, Sorbitanfettsäureester, Polyoxyethylensorbitanfettsäureester oder andere Polyoxyethylensorbitanester.

Stäubemittel erhält man durch Vermahlen des Wirkstoffes

5 oder der Wirkstoffe mit fein verteilten Stoffen, z. B.
Talkum, natürlichen Tonen, wie Kaolin, Bentonit und
Pyrophyllit, oder Diatomeenerde.

Granulate können entweder durch Verdüsen des Wirkstoffes oder der Wirkstoffe auf adsorptionsfähiges, granuliertes

10 Inertmaterial hergestellt werden oder durch Aufbringen von Wirkstoffkonzentraten mittels Klebemitteln, z. B. Polyvinylalkohol, polyacrylsaurem Natrium oder auch Mineralölen, auf die Oberfläche von Trägerstoffen wie Sand, Kaolinite oder von granuliertem Inertmaterial.

15 Wasserdispergierbare Granulate werden in der Regel nach den üblichen Verfahren wie Sprühtrocknung,
Wirbelbettgranulierung, Tellergranulierung, Mischung mit Hochgeschwindigkeitsmischern und Extrusion ohne festes Inertmaterial hergestellt. Auch können geeignete Wirkstoffe in der für die Herstellung von Düngemittelgranulaten üblichen Weise - gewünschtenfalls in Mischung mit Düngemitteln - granuliert werden.

Die agrochemischen Zubereitungen gemäß der Erfindung enthalten in der Regel 0,1 bis 99 Gew.-%, insbesondere 2 25 bis 95 Gew.-%, Wirkstoffe der Typen A und B, neben üblichen Formulierungshilfsmitteln.

Die Konzentrationen der Wirkstoffe A + B können in den Formulierungen verschieden sein. In Spritzpulvern beträgt die Wirkstoffkonzentration z. B. etwa 10 bis 95 Gew.-%, der 30 Rest zu 100 Gew.-% besteht aus üblichen Formulierungsbestandteilen. Bei emulgierbaren Konzentraten kann die Wirkstoffkonzentration etwa 1 bis 85 Gew.-%,

Formulierungen enthalten etwa 1 bis 25 Gew.-%, meistens 5

vorzugsweise 5 bis 80 Gew.-% betragen. Staubförmige

bis 20 Gew.-% Wirkstoffe, versprühbare Lösungen etwa 0,2
bis 25 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 20 Gew.-% Wirkstoffe. Bei
Granulaten wie dispergierbaren Granulaten hängt der
Wirkstoffgehalt zum Teil davon ab, ob die wirksame

5 Verbindung flüssig oder fest vorliegt und welche
Granulierhilfsmittel und Füllstoffe verwendet werden. In
der Regel liegt der Gehalt bei den in Wasser
dispergierbaren Granulaten zwischen 10 und 90 Gew.-%.

Daneben enthalten die genannten Wirkstofformulierungen

10 gegebenenfalls die jeweils üblichen Haft-, Netz-,
Dispergier-, Emulgier-, Penetrations-, Konservierungs-,
Frostschutz- und Lösungsmittel, Füll-, Farb- und
Trägerstoffe, Entschäumer, Verdunstungshemmer und den pHWert und die Viskosität beeinflussende Mittel.

- 15 Aufgrund der relativ geringen Aufwandmenge der erfindungsgemäßen Kombinationen A + B ist deren Verträglichkeit in aller Regel schon sehr gut. Insbesondere wird durch die erfindungsgemäßen Kombinationen eine Senkung der absoluten Aufwandmenge erreicht, verglichen mit der
- 20 Binzelanwendung eines herbiziden Wirkstoffs. Um die Verträglichkeit und/oder Selektivität der erfindungsgemäßen Herbizidkombinationen gewünschtenfalls noch zu steigern ist es allerdings von Vorteil, diese gemeinsam in Mischung oder zeitlich getrennt nacheinander zusammen mit Safenern oder
- Antidots anzuwenden. Als Safener oder Antidots für die erfindungsgemäßen Kombinationen in Frage kommenden Verbindungen sind z. B. aus EP-A-333 131 (ZA-89/1960), EP-A-269 806 (US-A-4,891,057), EP-A-346 620 (AU-A-89/34951) und den internationalen Patentanmeldungen PCT/EP 90/01966
- 30 (WO-91/08202) und PCT/EP 90/02020 (WO-91/078474) und dort zitierter Literatur bekannt oder können nach den dort beschriebenen Verfahren hergestellt werden. Weitere geeignete Safener kennt man aus EP-A-94 349 (US-A-4,902,304), EP-A-191 736 (US-A-4,881,966) und EP-A-0 492
- 35 366 und der dort zitierten Literatur.

25

Günstigenfalls kennzeichnen sich die herbiziden Mischungen oder Anwendungskombinationen der Erfindung durch einen zusätzlichen Gehalt an

C) einer oder mehrerer Verbindungen der Formeln C1 und C2,

$$(X)_n$$
 (C1)

5 worin Wasserstoff, Halogen,  $(C_1-C_4)$ -Alkyl,  $(C_1-C_4)$ -X Alkoxy, Nitro oder  $(C_1-C_4)$ -Halogenalkyl bedeutet,  $OR^1$ ,  $SR^1$ ,  $NR^1R$ , wobei R Wasserstoff,  $(C_1-C_6)$ -Z 10 Alkyl, (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkoxy oder gegebenenfalls substituiertes Phenyl bedeutet, oder für einen gesättigten oder ungesättigten 3- bis 7-gliedrigen Heterozyklus mit mindestens einem N-Atom und bis zu drei Heteroatomen 15 steht, der über das N-Atom mit der Carbonylgruppe verbunden ist und unsubstituiert oder durch Reste aus der Gruppe  $(C_1-C_4)$ -Alkyl,  $(C_1-C_4)$ -Alkoxy oder gegebenenfalls substituiertes Phenyl 20 substituiert ist, vorzugsweise einen Rest der Formel OR1, NHR1 oder N(CH3)2, insbesondere OR1, eine  $(C_1-C_2)$  -Alkylenkette ( =  $(C_1-C_2)$  -R\* Alkandiylkette), die noch mit ein oder zwei

 $(C_1-C_4)$ -Alkylresten oder mit  $(C_1-C_3)$ -

Alkoxy]carbonyl substituiert sein kann, vorzugsweise -CH,-,  $R^1$ Wasserstoff,  $(C_1-C_{18})$ -Alkyl,  $(C_3-C_{12})$ -Cycloalkyl,  $(C_2-C_8)$ -Alkenyl oder  $(C_2-C_8)$ -5 Alkinyl, wobei die vorstehenden C-haltigen Reste unsubstituiert oder ein- oder mehrfach, vorzgsweise bis zu dreifach, durch gleiche oder verschiedene Reste aus der Gruppe 10 enthaltend Halogen, Hydroxy, (C1-C8)-Alkoxy,  $(C_1-C_8)$ -Alkylthio,  $(C_2-C_8)$ -Alkenylthio,  $(C_2-C_8)$ -Alkenylthio,  $(C_2-C_8)$ -Alkenylthio,  $C_8$ )-Alkinylthio,  $(C_2-C_8)$ -Alkenyloxy,  $(C_2-C_8)$ -Alkinyloxy,  $(C_3-C_7)$ -Cycloalkyl,  $(C_3-C_7)$ -Cycloalkoxy, Cyano, Mono- und Di- $(C_1-C_8)$ -15 alkyl-amino, Carboxy, (C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)-Alkoxycarbonyl,  $(C_2-C_8)$ -Alkenyloxy-carbonyl,  $(C_1 C_s$ )-Alkylthio-carbonyl,  $(C_2-C_8)$ -Alkinyloxycarbonyl,  $(C_1-C_8)$ -Alkyl-carbonyl,  $(C_2-C_8)$ -Alkenyl-carbonyl, (C2-C8)-Alkinyl-carbonyl, 20 1-(Hydroxyimino)-( $C_1-C_6$ )-alkyl, 1-[( $C_1-C_4$ )-Alkylimino] -  $(C_1-C_4)$  -alkyl, 1-  $[(C_1-C_4)$  -Alkoxyimino] -  $(C_1-C_6)$  -alkyl,  $(C_1-C_8)$  -Alkylcarbonylamino, (C2-C8)-Alkenyl-carbonylamino, (C2-C8)-Alkinyl-carbonylamino, Aminocarbonyl,  $(C_1-C_8)$ -Alkyl-aminocarbonyl, Di- $(C_1-C_6)$ -alkyl-25 aminocarbonyl, (C2-C6)-Alkenyl-aminocarbonyl,  $(C_2-C_6)$  -Alkinyl-aminocarbonyl,  $(C_1-C_8)$  -Alkoxycarbonylamino,  $(C_1-C_8)$ -Alkyl-aminocarbonylamino,  $(C_1-C_6)$ -Alkylcarbonyloxy, das 30 unsubstituiert oder durch Halogen, NO2, (C1-C<sub>4</sub>)-Alkoxy oder gegebenenfalls substituiertes Phenyl substituiert ist, (C2-C6)-Alkenylcarbonyloxy,  $(C_2-C_6)$ -Alkinyl-carbonyloxy,  $(C_1 C_8$ )-Alkyl-sulfonyl, Phenyl, Phenyl- $(C_1-C_6)$ -35 alkoxy, Phenyl- $(C_1-C_6)$ -alkoxy-carbonyl, Phenoxy, Phenoxy- $(C_1-C_6)$ -alkoxy, Phenoxy- $(C_1-C_6)$ C<sub>6</sub>)-alkoxy-carbonyl, Phenylcarbonyloxy,

		Phenylcarbonylamino, Phenyl- $(C_1-C_6)$ -alkyl-
		carbonylamino, wobei die letztgenannten neun
		Reste im Phenylring unsubstituiert oder ein-
		oder mehrfach, vorzugsweise bis zu dreifach
5		durch gleiche oder verschiedene Reste aus der
		Gruppe Halogen, $(C_1-C_4)$ -Alkyl, $(C_1-C_4)$ -Alkoxy,
	•	$(C_1-C_4)$ -Halogenalkyl, $(C_1-C_4)$ -Halogenalkoxy
		und Nitro substituiert sind, und Reste der
		Formeln SiR' <sub>3</sub> , -O-SiR' <sub>3</sub> , R' <sub>3</sub> Si-(C <sub>1</sub> -C <sub>8</sub> )-alkoxy, -
10		$CO-O-NR'_2$ , $-O-N=CR'_2$ , $-N=CR'_2$ , $-O-NR'_2$ , $CH(OR')_2$
		und $-0-(CH_2)_m-CH(OR'_2)_2$
		worin die R' in den genannten Formeln
		unabhängig voneinander Wasserstoff, $(C_1-C_4)$ -
		Alkyl, Phenyl, das unsubstituiert oder ein-
15		oder mehrfach, vorzugsweise bis zu dreifach
		durch gleiche oder verschiedene Reste aus der
		Gruppe Halogen, $(C_1-C_4)$ -Alkyl, $(C_1-C_4)$ -Alkoxy,
		$(C_1-C_4)$ -Halogenalkyl, $(C_1-C_4)$ -Halogenalkoxy
		und Nitro substituiert ist, oder paarweise
20		eine (C2-C6)-Alkylenkette und m= 0 bis 6
		bedeuten, und ein Rest der Formel R"O-
		$CHR'''(OR'') - (C_1 - C_6) - alkoxy,$
		worin die Reste R" unabhängig voneinander
		$(C_1-C_4)$ -Alkyl oder zusammen einen $(C_1-C_6)$ -
25		Alkylenrest und R'' Wasserstoff oder $(C_1-C_4)$ -
		Alkyl bedeuten, substituiert sind,
	R	Wasserstoff, $(C_1-C_6)$ -Alkyl, $(C_1-C_6)$ -Alkoxy
		oder gegebenenfalls substituiertes Phenyl
		bedeutet,
30	n	eine ganze Zahl von 1 bis 5, vorzugsweise 1
		bis 3,
	W	ein divalenter heterozyklischer Rest mit 5
		Ringatomen der Formeln W1 bis W4,

5

10

worin

 $R^2$  Wasserstoff,  $(C_1-C_8)$ -Alkyl,  $(C_1-C_8)$ Halogenalkyl,  $(C_3-C_{12})$ -Cycloalkyl oder
gegebenenfalls substituiertes Phenyl
und

R<sup>3</sup> Wasserstoff,  $(C_1-C_8)$ -Alkyl,  $(C_1-C_8)$ -Halogenalkyl,  $(C_1-C_4)$ -Alkoxy- $(C_1-C_4)$ -alkyl,  $(C_1-C_6)$ -Hydroxyalkyl,  $(C_3-C_{12})$ -Cycloalkyl oder Tri- $((C_1-C_4)$ -alkyl)-silyl sind,

bedeuten, oder die Salze der genannten Verbindungen.

Sofern es im einzelnen nicht anders definiert wird, gelten für die Reste in den Formel die folgenden Definitionen:

- 15 Alkyl, Alkenyl und Alkinyl sind geradkettig oder verzweigt und haben bis zu 8, vorzugsweise bis zu 4 C-Atome; entsprechendes gilt für den aliphatischen Teil substituierter Alkyl-, Alkenyl- und Alkinylreste oder davon abgeleitete Reste wie Haloalkyl (= Halogenalkyl),
- 20 Hydroxyalkyl, Alkoxycarbonyl, Alkoxy, Alkanoyl, Halogenalkoxy etc.;

Alkyl bedeutet zum Beispiel Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, i-Butyl, t-Butyl und 2-Butyl, Pentyle, insbesondere n-Pentyl und neo-Pentyl, Hexyle, wie n-Hexyl und i-Hexyl und 1,3-Dimethylbutyl, Heptyle, wie n-Heptyl, 1-Methylhexyl und 1,4-Dimethylpentyl; Alkenyl bedeutet beispielsweise unter anderem Allyl, 1-Methylprop-2-en-1-yl

- 1-Methylhexyl und 1,4-Dimethylpentyl; Alkenyl bedeutet beispielsweise unter anderem Allyl, 1-Methylprop-2-en-1-yl, But-2-en-1-yl, But-3-en-1-yl, 1-Methyl-but-3-en und 1-Methyl-but-2-en; Alkinyl bedeutet unter anderem Propargyl, But-2-in-1-yl, But-3-in-1-yl, 1-Methyl-but-3-in;
- 10 Cycloalkyl hat vorzugsweise 3 bis 8 C-Atome und steht z. B. für Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl oder Cycloheptyl. Cycloalkyl kann gegebenenfalls bis zu zwei  $(C_1-C_4)$ -Alkylreste als Substituenten tragen.
- Halogen bedeutet Fluor, Chlor, Brom oder Jod, vorzugsweise

  Fluor, Chlor oder Brom, insbesondere Fluor oder Chlor;

  Halogenalkyl ( = Haloalkyl), -alkenyl und -alkinyl bedeuten
  durch Halogen mono-, di- oder polysubstituiertes Alkyl,

  Alkenyl beziehungsweise Alkinyl, zum Beispiel wie CF<sub>3</sub>,

  CHF<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>F, CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>FCHCl, CCl<sub>3</sub>, CHCl<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Cl;
- 20 Halogenalkoxy ( = Haloalkoxy) ist zum Beispiel unter anderem OCF<sub>3</sub>, OCH<sub>2</sub>, OCH<sub>2</sub>F, CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>O, CF<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>O;

Aryl weist vorzugsweise 6 bis 12 C-Atome auf und ist z.B. Phenyl, Naphthyl oder Biphenyl, vorzugsweise Phenyl. Entsprechendes gilt für davon abgeleitete Reste wie

25 Aryloxy, Aroyl, oder Aroylalkyl;

gegebenenfalls substituiertes Phenyl steht beispielsweise für Phenyl, das unsubstituiert ist oder ein- oder mehrfach, vorzugsweise ein-, zwei- oder dreifach, durch gleiche oder verschiedene Reste aus der Gruppe Halogen,  $(C_1-C_4)$ -Alkyl,

30  $(C_1-C_4)$ -Alkoxy,  $(C_1-C_4)$ -Halogenalkyl,  $(C_1-C_4)$ -Halogenalkoxy,  $(C_1-C_4)$ -Alkylthio,  $(C_2-C_5)$ -Alkoxycarbonyl,  $(C_2-C_5)$ -Alkylcarbonyloxy, Carbonamid,  $(C_2-C_5)$ -Alkylcarbonylamino, Di[ $(C_1-C_4)$ -Alkyl]aminocarbonyl und Nitro substituiert ist, zum Beispiel o-, m- und p-Tolyl, Dimethylphenyle, 2-, 3-

und 4-Chlorphenyl, 2-, 3- und 4-Trifluor- und -Trichlorphenyl, 2,4-, 3,5-, 2,5- und 2,3-Dichlorphenyl oder o-, m- und p-Methoxyphenyl. Entsprechendes gilt für gegebenenfalls substituiertes Aryl.

5 Von besonderem Interesse sind erfindungsgemäße herbizide Mittel, wobei in den Verbindungen der Formel C1 und C2,

 $R^1$ Wasserstoff,  $(C_1-C_8)$ -Alkyl,  $(C_3-C_7)$ -Cycloalkyl,  $(C_2-C_8)$ -Alkenyl oder  $(C_2-C_8)$ -Alkinyl, 10 wobei die vorstehenden C-haltigen Reste unsubstituiert oder ein- oder mehrfach durch Halogen oder ein- oder zweifach, vorzugsweise einfach Reste aus der Gruppe Hydroxy, (C1- $C_4$ )-Alkoxy,  $(C_1-C_4)$ -Alkylthio,  $(C_2-C_4)$ -15 Alkenyloxy,  $(C_2-C_6)$ -Alkinyloxy, Mono- und Di- $((C_1-C_2)-alkyl)-amino, (C_1-C_4)-Alkoxy$ carbonyl, (C2-C4)-Alkenyloxy-carbonyl, (C2- $C_4$ )-Alkinyloxy-carbonyl,  $(C_1-C_4)$ -Alkylcarbonyl,  $(C_2-C_4)$ -Alkenyl-carbonyl,  $(C_2-C_4)$ -20 Alkinyl-carbonyl,  $(C_1-C_4)$ -Alkylsulfonyl, Phenyl, Phenyl- $(C_1-C_4)$ -alkoxy-carbonyl, Phenoxy, Phenoxy- $(C_1-C_4)$ -alkoxy, Phenoxy- $(C_1-C_4)$  $C_4$ )-alkoxy-carbonyl, wobei die letztgenannten sechs Reste im Phenylring unsubstituiert oder 25 ein- oder mehrfach durch Reste aus der Gruppe Halogen,  $(C_1-C_2)$ -Alkyl,  $(C_1-C_2)$ -Alkoxy,  $(C_1-C_2)$ -Alkoxy,  $(C_1-C_2)$ -Alkoxy,  $C_2$ )-Halogenalkyl,  $(C_1-C_2)$ -Halogenalkoxy und Nitro substituiert sind, und Reste der Formeln  $SiR'_3$ ,  $-O-N=CR'_2$ ,  $-N=CR'_2$  und  $-O-NR'_2$ -30  $CH(OR')_2$ , worin die R' in den genannten Formeln unabhängig voneinander Wasserstoff, (C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>)-Alkyl, Phenyl, das unsubstituiert oder ein- oder mehrfach durch Reste aus der Gruppe Halogen,  $(C_1-C_2)$ -Alkyl,  $(C_1-C_2)$ -Alkoxy, 35  $(C_1-C_2)$ -Halogenalkyl,  $(C_1-C_2)$ -Halogenalkoxy

und Nitro substituiert ist, oder paarweise eine  $(C_4-C_5)$ -Alkandiylkette bedeuten, substituiert sind,  $R^2 \qquad \text{Wasserstoff, } (C_1-C_8)\text{-Alkyl, } (C_1-C_6)\text{-Haloalkyl,} \\ (C_3-C_7)\text{-Cycloalkyl oder Phenyl und} \\ R^3 \qquad \text{Wasserstoff, } (C_1-C_8)\text{-Alkyl, } (C_1-C_8)\text{-Haloalkyl,} \\ ((C_1-C_4)\text{-Alkoxy})\text{-}(C_1-C_4)\text{-alkyl, } (C_1-C_6)\text{-} \\ \text{Hydroxyalkyl, } (C_3-C_7)\text{-Cycloalkyl oder Tri-} \\ ((C_1-C_4)\text{-alkyl})\text{-silyl}$ 

10 bedeutet.

Von besonderem Interesse sind auch erfindungsgemäße herbizide Mittel, wobei in den Verbindungen der Formeln C1 und C2,

Wasserstoff, Halogen, Methyl, Ethyl, Methoxy,

Ethoxy, (C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>)-Halogenalkyl, vorzugsweise

Wasserstoff, Halogen oder (C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>)
Halogenalkyl

bedeutet.

Bevorzugt sind erfindungsgemäße herbizide Mittel, wobei in 20 den Verbindungen der Formel C1,

Х	Wasserstoff, Halogen, Nitro oder $(C_1-C_4)$ -
,	Halogenalkyl,
Z	ein Rest der Formel OR <sup>1</sup> ,
n	eine ganze Zahl von 1 bis 3,
25 R <sup>1</sup>	Wasserstoff, $(C_1-C_8)$ -Alkyl, $(C_3-C_7)$ -
	Cycloalkyl,
	wobei die vorstehenden C-haltigen Reste
	unsubstituiert sind oder ein- oder mehrfach
	durch Reste aus der Gruppe Halogen oder ein-
30	oder zweifach, vorzugsweise unsubstituiert
	oder einfach, durch Reste aus der Gruppe
	Hydroxy, $(C_1-C_4)$ -Alkoxy, $((C_1-C_4)$ -Alkoxy)-
	carbonyl, (C <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> )-Alkenyloxy-carbonyl, ((C <sub>2</sub> -

 $C_{\epsilon}$ )-Alkinyloxy)-carbonyl und Reste der Formeln  $SiR'_3$ ,  $-O-N=CR'_2$ ,  $-N=CR'_2$ ,  $-O-NR'_2$ , worin die Reste R' in den genannten Formeln unabhängig voneinander Wasserstoff oder ( $C_1$ -5  $C_4$ )-Alkyl oder paarweise eine  $(C_4-C_5)$ -Alkylenkette bedeuten, substituiert sind,  $R^2$ Wasserstoff,  $(C_1-C_8)$ -Alkyl,  $(C_1-C_6)$ -Haloalkyl, (C3-C7)-Cycloalkyl oder Phenyl und  $\mathbb{R}^3$ Wasserstoff,  $(C_1-C_8)$ -Alkyl,  $(C_1-C_8)$ -Haloalkyl, 10  $((C_1-C_4)-Alkoxy)-(C_1-C_4)-alkyl, (C_1-C_6)-alkyl$ Hydroxyalkyl,  $(C_3-C_7)$ -Cycloalkyl oder Tri- $((C_1-C_4)-alkyl)-silyl$ 

bedeuten.

Bevorzugt sind auch erfindungsgemäße herbizide Mittel, 15 wobei in den Verbindungen der Formel C2,

Wasserstoff, Halogen oder  $(C_1-C_4)$  - Halogenalkyl und n eine ganze Zahl von 1 bis 3, vorzugsweise  $(X)_n = 5-Cl$ , Z ein Rest der Formel  $OR^1$ , 20 R\*  $CH_2$  und R¹ Wasserstoff,  $(C_1-C_8)$  -Alkyl,  $(C_1-C_8)$  -Haloalkyl,  $((C_1-C_4)$  -Alkoxy) -  $(C_1-C_4)$  -alkyl oder  $((C_1-C_4)$  -Alkenyloxy) -  $(C_1-C_4)$  -alkyl, vorzugsweise  $(C_1-C_8)$  -Alkyl,

25 bedeuten.

Besonders bevorzugt sind erfindungsgemäße herbizide Mittel mit Verbindungen der Formel C1, worin

W W1

X Wasserstoff, Halogen oder  $(C_1-C_2)$ 
Halogenalkyl und n = 1 - 3,

insbesondere  $(X)_n = 2, 4-Cl_2$ ,

Z ein Rest der Formel  $OR^1$ ,

	R <sup>1</sup>	Wasserstoff, $(C_1-C_8)$ -Alkyl, $(C_1-C_4)$ -Haloalkyl, $(C_1-C_4)$ -Hydroxyalkyl, $(C_3-C_7)$ -Cycloalkyl, $((C_1-C_4)$ -Alkoxy) - $(C_1-C_4)$ -alkyl, $Tri-((C_1-C_2)$ -
5	R²	alkyl)-silyl, vorzugsweise (C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub> )-Alkyl,
5	R	Wasserstoff, $(C_1-C_8)$ -Alkyl, $(C_1-C_4)$ -Haloalkyl
		oder $(C_3-C_7)$ -Cycloalkyl, vorzugsweise
		Wasserstoff oder $(C_1-C_4)$ -Alkyl und
	R <sup>3</sup>	Wasserstoff, $(C_1-C_8)$ -Alkyl, $(C_1-C_4)$ -Haloalkyl,
		$(C_1-C_4)$ -Hydroxyalkyl, $(C_3-C_7)$ -Cycloalkyl,
10		$((C_1-C_4)-Alkoxy)-(C_1-C_4)-alkyl$ oder Tri- $((C_1-C_4)-alkyl)$
		$(C_2)$ -alkyl)-silyl, vorzugsweise H oder $(C_1-C_4)$ -
		Alkyl,
	<b>h</b>	

bedeuten.

Besonders bevorzugt sind auch erfindungsgemäße 15 herbizide Mittel mit Verbindungen der Formel C1, worin

W2 Wasserstoff, Halogen oder  $(C_1-C_2)$ -X Halogenalkyl und n=1-3, insbesondere  $(X)_n = 2,4-Cl_2$ , 20 Z ein Rest der Formel OR1,  $R^1$ Wasserstoff,  $(C_1-C_8)$ -Alkyl,  $(C_1-C_4)$ -Haloalkyl,  $(C_1-C_4)$ -Hydroxyalkyl,  $(C_3-C_7)$ -Cycloalkyl,  $((C_1-C_3)$ -Cycloalkyl,  $((C_1-C_3)$ -Cycloalkyl)  $C_4$ )-Alkoxy)-( $C_1$ - $C_4$ )-alkyl, Tri-(( $C_1$ - $C_2$ )alkyl)-silyl, vorzugsweise  $(C_1-C_4)$ -Alkyl, und  $R^2$ Wasserstoff,  $(C_1-C_8)$ -Alkyl,  $(C_1-C_4)$ -Haloalkyl, 25  $(C_3-C_7)$ -Cycloalkyl oder Phenyl, vorzugsweise Wasserstoff oder  $(C_1-C_4)$ -Alkyl, bedeuten.

> Besonders bevorzugt sind auch erfindungsgemäße herbizide Mittel mit Verbindungen der Formel C1, worin

W W3

30

WO 96/41537 PCT/EP96/02443

53

	X	Wasserstoff, Halogen oder $(C_1-C_2)$ -
		Halogenalkyl und n= 1 - 3,
		insbesondere $(X)_n = 2, 4-Cl_2$ ,
	Z	ein Rest der Formel OR <sup>1</sup> ,
5	R <sup>1</sup>	Wasserstoff, $(C_1-C_8)$ -Alkyl, $(C_1-C_4)$ -Haloalkyl,
		$(C_1-C_4)$ -Hydroxyalkyl, $(C_3-C_7)$ -Cycloalkyl, $((C_1-C_4)$ -
		$C_4$ ) -Alkoxy) - $(C_1-C_4)$ -alkyl, Tri- $((C_1-C_2)$ -
	_	alkyl)-silyl, vorzugsweise (C1-C4)-Alkyl, und
	R <sup>2</sup>	$(C_1-C_8)$ -Alkyl oder $(C_1-C_4)$ -Haloalkyl,
10		vorzugsweise, C <sub>1</sub> -Haloalkyl,
	bedeuten.	
		·
	Besonders	bevorzugt sind auch erfindungsgemäße
	herbizide	Mittel mit Verbindungen der Formel C1, worin
	W	W4
15	X	Wasserstoff, Halogen, Nitro, (C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub> )-Alkyl,
		$(C_1-C_4)$ -Alkoxy oder $(C_1-C_2)$ -Halogenalkyl und
		n=1-3,
		vorzugsweise $CF_3$ oder $(C_1-C_4)$ -Alkoxy,
	Z	ein Rest der Formel OR und
20	R1	Wasserstoff, $(C_1-C_4)$ -Alkyl oder $((C_1-C_4)$ -
		Alkoxy)-carbonyl- $(C_1-C_4)$ -alkyl, vorzugsweise
		//a a \ \ \ \ \ \ \

bedeuten.

Die Verbindungen der Formeln C1 sind aus EP-A-0 333 131, EP-A-0 269 806, EP-A-0 346 620, Internationale Patentanmeldung PCT/EP 90/01966 und Internationale Patentanmeldung PCT/EP 90/02020 und dort zitierter Literatur bekannt oder können nach oder analog den dort beschriebenen Verfahren hergestellt werden. Die Verbindungen der Formel C2 sind aus EP-A-0 086 750, EP-A-0 094 349 und EP-A-0 191 736 und dort zitierter Literatur bekannt oder können nach oder analog den dort beschriebenen

 $((C_1-C_4)-Alkoxy)-CO-CH_2-, ((C_1-C_4)-Alkoxy)-CO-$ 

 $C(CH_3)H-$ ,  $HO-CO-CH_2-$  oder  $HO-CO-C(CH_3)H-$ ,

Verfahren hergestellt werden. Sie werden ferner in der DE-A-40 41 121.4 vorgeschlagen.

Besonders bevorzugte Antidots oder Safener oder Gruppen von Verbindungen die sich als Safener oder Antidots für die 5 vorbeschriebenen Produktkombinationen der Erfindung bewährt haben sind unter anderem:

- a) Verbindungen vom Typ der Dichlorphenylpyrazolin-3-carbonsäure (d.h. der Formel C1, worin W = W1 und  $(X)_n = 2,4-Cl_2$ ), vorzugsweise Verbindungen wie 1- $(2,4-Cl_2)$
- Dichlorphenyl)-5-(ethoxycarbonyl)-5-methyl-2-pyrazolin-3carbonsäureethylester (Verbindung C1-1) und verwandte Verbindungen, wie sie in der internationalen Anmeldung WO 91/07874 (PCT/EP 90/02020) beschrieben sind;
- b)Derivate der Dichlorphenylpyrazolcarbonsäure (d. h. der Formel C1, worin W = W2 und und (X)<sub>n</sub> = 2,4-Cl<sub>2</sub>), vorzugsweise Verbindungen wie 1-(2,4-Dichlorphenyl)-5-methyl-pyrazol-3-carbonsäureethylester (Verbindung C1-2), 1-(2,4-Dichlorphenyl)-5-isopropyl-pyrazol-3-carbonsäureethylester (Verbindung C1-3), 1-(2,4-
- Dichlorphenyl)-5-(1,1-dimethyl-ethyl)pyrazol-3carbonsäureethylester (Verbindung C1-4), 1-(2,4Dichlorphenyl)-5-phenyl-pyrazol-3-carbonsäureethylester
  (Verbindung C1-5) und verwandte Verbindungen, wie sie in
  EP-A-0 333 131 und EP-A-0 269 806 beschrieben sind;
- 25 c) Verbindungen vom Typ der Triazolcarbonsäuren (d. h. der Formel C1, worin W = W3 und (X)<sub>n</sub> = 2,4-Cl<sub>2</sub>), vorzugsweise Verbindungen wie 1-(2,4-Dichlorphenyl)-5-trichlormethyl-(1H)-1,2,4-triazol-3-carbonsäureethylester (Verbindung C1-6, Fenchlorazol) und verwandte Verbindungen (siehe EP-A-0 174 562 und EP-A-0 346 620);
  - d) Verbindungen vom Typ der Dichlorbenzyl-2-isoxazolin-3-carbonsäure (d. h. der Formel C1, worin W = W4 und  $(X)_n = 2,4-Cl_2$ ), Verbindungen vom Typ der 5-Benzyl- oder 5-

Phenyl-2-isoxazolin-3-carbonsäure, vorzugsweise
Verbindungen wie 5-(2,4-Dichlorbenzyl)-2-isoxazolin-3carbonsäureethylester (Verbindung C1-7) oder 5-Phenyl-2isoxazolin-3-carbonsäureethylester (Verbindung C1-8) und
verwandte Verbindungen wie sie in der internationalen
Patentanmeldung WO 91/08202 (PCT/EP 90/01966) beschrieben
sind;

- e) Verbindungen vom Typ der 8-Chinolinoxyessigsäure (d. h. der Formel C2, worin  $(X)_n = 5$ -Cl, Wasserstoff,  $Z = OR^1$ ,
- 10 R\* = CH<sub>2</sub>),
  vorzugsweise Verbindungen wie
  (5-Chlor-8-chinolinoxy)-essigsäure-(1-methyl-hex-1-yl)ester (C2-1),
  - (5-Chlor-8-chinolinoxy) -essigsaure-(1,3-dimethyl-but-1-
- - (5-Chlor-8-chinolinoxy)-essigsaure-1-allyl-oxy-prop-2-ylester (C2-4),
- 20 (5-Chlor-8-chinolinoxy)-essigsäureethylester (C2-5),
   (5-Chlor-8-chinolinoxy)-essigsäuremethylester (C2-6),
   (5-Chlor-8-chinolinoxy)-essigsäureallylester (C2-7),
   (5-Chlor-8-chinolinoxy)-essigsäure-2-(2-prpyliden-iminoxy)-1-ethylester (C2-8),
- 25 (5-Chlor-8-chinolinoxy)-essigsäure-2-oxo-prop-1-ylester (C2-9)
  und verwandte Verbindungen wie sie in EP-A-0 086 750, EP-A-0 094 349 und EP-A-0 191 736 oder EP-A-0 492 366
  beschrieben sind;
- 30 f) Verbindungen vom Typ der (5-Chlor-8-chinolinoxy) malonsäure, d. h. der Formel C2, worin  $(X)_n = 5-Cl$ , Wasserstoff,  $Z = OR^1$ ,  $R^* = -CH(COO-Alkyl)$  -, vorzugsweise Verbindungen wie (5-Chlor-8-chinolinoxy) malonsäurediethylester, (5-Chlor-8-chinolinoxy) -
- 35 malonsäurediallyester, (5-Chlor-8-chinolinoxy) -

malonsäuremethylethylester und verwandte Verbindungen wie sie in der deutschen Patentanmeldung P 40 41 121.4 beschrieben und vorgeschlagen worden sind;

g) sowie Wirkstoffe vom Typ der Phenoxyessig- bzw. propionsäurederivate bzw. der aromatischen Carbonsäuren,
wie z. B. 2,4-Dichlorphenoxyessigsäure(ester) (2,4-D), 4Chlor-2-methyl-phenoxy-propionester (Mecoprop), MCPA oder
3,6-Dichlor-2-methoxy-benzoesäure(ester) (Dicamba).

Die genannten Verbindungen sind außerdem zumindest 10 teilweise in der EP-A-O 640 587 beschrieben, auf die hiermit zu Offenbarungszwecken bezug genommen wird.

Neben den beschriebenen Safenern und Antidots für Verbindungen der Formel I werden in der genannten Offenlegungsschrift auch Mischungen mit Standardherbiziden erwähnt. Hierbei mangelt es jedoch zum einen einer notwendigen Individualisierung der Verbindungen der Formel I, da diese von einer sehr viel breiteren allgemeinen Formel in der EP-A-0 640 587 mitumfaßt werden, zum anderen gibt es dort keinerlei Hinweise auf die überraschende überadditive Wirkungssteigerung der hierin offenbarten Kombinationen.

Die Safener (Antidote) der vorstehenden Gruppen a) bis g)
(insbesondere Verbindungen der Formeln C1 und C2)
reduzieren oder unterbinden phytotoxische Effekte, die beim
25 Einsatz der Produktkombinatinen gemäß der Erfindung in
Nutzpflanzenkulturen auftreten können, ohne die Wirksamkeit
der Herbizide gegen Schadpflanzen zu beeinträchtigen.
Hierdurch kann das Einsatzgebiet der erfindungsgemäßen
Mischungen von Herbiziden ganz erheblich erweitert werden
30 und insbesondere ist durch die Verwendung von Safenern der
Einsatz von Kombinationen möglich, die bislang nur
beschränkt oder mit nicht ausreichendem Erfolg eingesetzt
werden konnten, d. h. von Kombinationen, die ohne Safener

WO 96/41537 PCT/EP96/02443

in niedrigen Dosierungen mit wenig Breitenwirkung zu nicht ausreichender Kontrolle der Schadpflanzen führten.

Die herbiziden Mischungen gemäß der Erfindung und die erwähnten Safener können zusammen ( als fertige

- 5 Formulierung oder im Tank-mix-Verfahren) oder in beliebiger Reihenfolge nacheinander ausgebracht werden. Das Gewichtsverhältnis Safener:Herbizid (Gruppe A, i.e. Verbindungen der Formel I) kann innerhalb weiter Grenzen variieren und ist vorzugsweise im Bereich von 1 : 10 bis
- 10 : 1, insbesondere von 1 : 10 bis 5 : 1. Die jeweils optimalen Mengen an Herbiziden (Typ-A- und Typ-B- Verbindungen) und Safener sind vom Typ der verwendeten Herbizidmischung und/oder vom verwendeten Safener sowie von der Art des zu behandelnden Pflanzenbestandes abhängig und
- 15 lassen sich von Fall zu Fall durch entsprechende Vorversuche ermitteln.

Die Safener vom Typ C) können je nach ihren Eigenschaften zur Vorbehandlung des Saatgutes der Kulturpflanze (Beizung der Samen) verwendet werden oder vor der Saat in die

- 20 Saatfurchen eingebracht oder zusammen mit der Herbizidmischung vor oder nach dem Auflaufen der Pflanzen angewendet werden. Vorauflaufbehandlung schließt sowohl die Behandlung der Anbaufläche vor der Aussaat als auch die Behandlung der angesäten, aber noch nicht bewachsenen
- 25 Anbauflächen ein. Bevorzugt ist die gemeinsame Anwendung mit der Herbizidmischung. Hierzu können Tankmischungen oder Fertigformulierungen eingesetzt werden.

Die benötigten Aufwandmengen der Safener können je nach Indikation und verqwendetem Herbizid innerhalb weiter

30 Grenzen schwanken und sind in der Regel im Bereich von 0,001 bis 1 kg, vorzugsweise 0,005 bis 0,2 kg Wirkstoff je Hektar.

Zur Anwendung werden die in handelsüblicher Form vorliegenden Formulierungen gegebenenfalls in üblicher

Weise verdünnt, z.B. bei Spritzpulvern, emulgierbaren Konzentraten, Dispersionen und wasserdispergierbaren Granulaten mittels Wasser. Staubförmige Zubereitungen, Boden- bzw. Streugranulate, sowie versprühbare Lösungen werden vor der Anwendung üblicherweise nicht mehr mit weiteren inerten Stoffen verdünnt.

Gegenstand der Erfindung ist auch ein Verfahren zur Bekämpfung von unerwünschten Pflanzen, daß dadurch 10 gekennzeichnet ist, daß man auf diese oder die Anbaufläche eine herbizid wirksame Menge einer erfindungsgemäßen Kombination von Wirkstoffen A + B appliziert. Die Wirkstoffe können auf die Pflanzen, Pflanzenteile, Pflanzensamen oder die Anbaufläche ausgebracht werden. In 15 bevorzugter Verfahrensvariante werden die Verbindungen der Formel (I) oder deren Salze (Typ-A-Verbindungen) in Aufwandmengen von 0,1 bis 100 g ai/ha, bevorzugt von 2 bis 40 g ai/ha ausgebracht, während die Aufwandmengen für die Verbindungen vom Typ B von 1 bis 5000 g ai/ha betragen. 20 Bevorzugt ist die Ausbringung der Wirkstoffe der Typen A und B gleichzeitig oder zeitlich getrennt im Gewichtsverhältnis 1:2500 bis 20:1. Weiterhin besonders bevorzugt ist die gemeinsame Ausbringung der Wirkstoffe in Form von Tankmischungen, wobei die optimal formulierten 25 konzentrierten Formulierungen der Einzelwirkstoffe gemeinsam im Tank mit Wasser gemischt und die erhaltene Spritzbrühe ausgebracht wird.

Da die Kulturverträglichkeit der erfindungsgemäßen

Kombinationen bei gleichzeitig sehr hoher Kontrolle der Schadpflanzen ausgesprochen gut ist, können diese als selektiv angesehen werden. In bevorzugter Verfahrensabwandlung werden herbizide Mittel mit den erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen daher zur selektiven Bekämpfung unerwünschter Pflanzen eingesetzt.

WO 96/41537

Besonders günstig gestaltet sich das Verfahren zur selektiven Bekämpfung von Schadpflanzen bei Einsatz der Kombinationspartner vom Typ B) aus den Untergruppen Ba) bis Bc), wenn die herbiziden Mittel der Erfindung in Nutzpflanzenkulturen wie Getreide, Mais, Reis, Zuckerrohr, in Plantagenkulturen, auf Grün- oder Weideland eingesetzt werden.

Die Kombinationspartner vom Typ A bekämpfen alleine
10 angewendet im Vorauflauf- wie im Nachauflaufverfahren in
Getreide sowie Mais, in Nichtkulturland und
Plantagenkulturen bereits ein recht breites Spektrum an
annuellen und perrenierenden Unkräutern, Ungräsern und
Cyperaceen.

15

Das Wirkungsspektrum der Typ A Verbindungen wird durch die Kombination mit den in der Erfindung genannten Typ-B-Partnern noch weiter verbessert.

20 So ergänzen und verstärken die Verbindungen B1) bis B12) u.
a. die Wirkung bei der Bekämpfung von Ungräsern in Getreide
und teilweise auch die Wirkung gegen Unkräuter in Getreide,
jeweils sowohl im Vorauflauf- als auch im
Nachauflaufverfahren.

25

Die Sulfonylharnstoffe aus der Untergruppe Ba)
(Verbindungen B13) bis B15)) dienen vor allem zur
wirkungsvolleren Bekämpfung von Ungräsern und Unkräutern
vornehmlich im Nachauflaufverfahren in Mais.

30

Die Kombinationspartner B16) bis B21) aus der Gruppe Bb)
gehören meist zu den Wuchsstoffherbiziden, die die Wirkung
der Typ-A Verbindungen in einer Vielzahl landwirtschaftlich
genutzter Kulturarten (bevorzugt Getreide und Mais) vor
35 allem bei der Bekämpfung von Unkräutern und Cyperaceen
verbessern. Angewendet werden sie bevorzugt im
Nachauflaufverfahren.

WO 96/41537

Die Verbindungen B22) und B23) sind herbizide Wirkstoffe, die vornehmlich die Wirksamkeit der Unkrautbekämpfung in Mais und Getreide verbessern. Sie werden hauptsächlich im Nachauflaufverfahren eingesetzt. Die Nitrodiphenylether B24) bis B29) werden sowohl im Vor- als auch Nachauflaufverfahren eingesetzt. Sie dienen zur Wirkungsverbesserung in Getreide, Mais aber auch Reis oder Soja.

10

Die Azole und Pyrazole aus der Untergruppe Bb) (z. B. B30) und B31)) können besonders vorteilhaft mit vergleichsweise niedrigen Aufwandmengen im Nachauflaufverfahren zur Bekämpfung von dikotylen Unkräutern in Getreide eingesetzt werden. B33) verbessert das Wirkungsspektrum der erfindungsgemäßen Kombinationen im Vor- und Nachauflaufverfahren bei der Bekämpfung von Unkräutern in Getreide und anderen Kulturarten, während B33) ein herbizider Wirkstoff ist, der in einer Vielzahl landwirtschaftlicher Kulturpflanzen im Nachauflaufverfahren zur Unkrautbekämpfung eingesetzt wird.

Die Triazine und Chloracetanilide aus der Untergruppe Bc)
(z.B. B34) bis B40)) sind weitverbreitete Wirkstoffe, die
25 sowohl im Vorauflauf als auch im Nachauflauf zur Steigerung
der Wirksamkeit der Typ-A-Verbindungen bei der Bekämpfung
von Ungräsern und Unkräutern vorallem in Mais aber
teilweise auch in Getreide, Nichtkulturlaund oder
Plantagenkulturen eingesetzt werden können.

30

Die Verbindungen B41) bis B51) schließlich (Untergruppe Bc)) dienen in der Erfindung bevorzugt zur Bekämpfung von Unkraut – teilweise auch Ungras – in Getreide und teilweise im Mais sowie in Kartoffeln, im Grünland oder im Nichtkulturland im Nach- aber teilweise auch im Vorauflaufverfahren.

Je nach Natur des Kombinationspartners B können die erfindungsgemäßen herbiziden Kombinationen vorteilhaft zur Bekämpfung von unerwünschten Pflanzen auch im Nichtkulturland und/oder in transgenen Kulturen, wie Mais, Reis, Soja, Getreide u.a., eingesetzt werden. Hierfür eignen sich insbesondere die Partner aus der Gruppe Bd) (Verbindungen B52) und B53)).

- Dabei umfaßt der Begriff Nichtkulturland nicht nur Wege, 10 Plätze, Industrie- und Gleisanlagen, die regelmäßig von Unkraut freizuhalten sind, vielmehr fallen auch Plantagenkulturen im Rahmen der Erfindung unter diesen Oberbegriff. Demnach lassen sich die erfindungsgemäßen Kombinationen (vor allem mit den Kombinationspartnern aus 15 der Untergruppe Bd)), die ein breites Unkrautspektrum erfassen, was von annuellen und perennierenden Unkräutern wie beispielsweise Agropyron, Paspalum, Cynodon, Imperata über Pennisetum, Convolvulus und Cirsium bis hin zu Rumex und anderen reicht, zur selektiven Bekämpfung von 20 Schadpflanzen in Plantagenkulturen wie Ölpalme, Kokospalme, Gummibaum (Hevea brasiliensis), Zitrus, Ananas, Baumwolle, Kaffee, Kakao u.a. sowie im Obst- und Weinbau einsetzen. Ebenso können die erfindungsgemäßen Kombinationen im Ackerbau im sogenannten "no till" bzw. "zero till"-25 Verfahren eingesetzt werden. Sie können aber auch wie bereits erwähnt im eigentlichen Nichtkulturland, d.h. nichtselektiv auf Wegen, Plätzen etc. angewendet werden, um diese Flächen von unerwünschtem Pflanzenwuchs freizuhalten. Die an sich nichtselektiven Kombinationspartner der Gruppe 30 Bd) werden aber nicht nur bei entsprechender Widerstandsfähigkeit der Kulturpflanzen zu selektiven Herbiziden, auch bei Einsatz in sogenannten transgenen Kulturen sind Kombinationen gemäß der Erfindung selektiv.
- Transgene Kulturen sind solche, in denen die Pflanzen durch genetische Manipulation gegen an sich nichtselektive Herbizide resistent gemacht werden. Dergestalt veränderte Kulturpflanzen, wie z.B. Mais, Getreide oder Soya lassen

dann den selektiven Einsatz von Kombinationen mit B52) und/oder B53) zu.

- Zusammenfassend kann gesagt werden, daß bei gemeinsamer

  5 Anwendung von 4-Iodo-2-[3-(4-methoxy-6-methyl-1,3,5triazin-2-yl)ureidosulfonyl]-benzoesäureestern und/oder
  ihren Salzen mit einem oder mehreren Wirkstoffen aus der
  Gruppe B, otionell und besonders bevorzugt zusätzlich mit
  einem oder mehreren Safenern aus der Gruppe C, überadditive

  0 (= synergistische) Effekte auftreten Dabei ist die Wielensen
- 10 (= synergistische) Effekte auftreten. Dabei ist die Wirkung in den Kombinationen stärker als die der eingesetzten Einzelprodukte bei alleiniger Anwendung. Diese Effekte erlauben
  - ♦ eine Reduzierung der Aufwandmenge,
- 15 ♦ die Bekämpfung eines breiteren Spektrums von Unkräutern und Ungräsern,
  - ♦ eine schnellere und sicherere Wirkung,
  - ◆ eine längere Dauerwirkung,
- eine komplette Kontrolle der Schadpflanzen mit nur einer
   oder wenigen Applikationen, und
  - ♦ eine Ausweitung des Anwendungszeitraumes der Wirkstoffe in Kombination.

Die genannten Eigenschaften sind in der praktischen Unkrautbekämpfung gefordert, um landwirtschaftliche

- 25 Kulturen von unerwünschten Konkurrenzpflanzen freizuhalten und damit die Erträge qualitativ und quantitativ zu sichern und/oder zu erhöhen. Der technische Standard wird durch die erfindungsgemäßen Kombinationen bezüglich der beschriebenen Eigenschaften deutlich übertroffen.
- 30 Folgende Beispiele dienen zu Erläuterung der Erfindung:
  - 1. Formulierungsbeispiele
  - a) Ein Stäubemittel wird erhalten, indem man 10 Gew.-Teile einer erfindungsgemäßen Wirkstoffkombination und 90

20

- Gew.-Teile Talkum als Inertstoff mischt und in einer Schlagmühle zerkleinert.
- b) Ein in Wasser leicht dispergierbares, benetzbares
  Pulver wird erhalten, indem man 25 Gew.-Teile
   5 Wirkstoffe A + B, 64 Gew.-Teile kaolinhaltigen Quarz
  als Inertstoff, 10 Gew.-Teile ligninsulfonsaures Kalium
  und 1 Gew.-Teil oleoylmethyltaurinsaures Natrium als
  Netz- und Dispergiermittel mischt und in einer
  Stiftmühle mahlt.
- 10 c) Ein in Wasser leicht dispergierbares
  Dispersionskonzentrat wird erhalten, indem man 20 Gew.Teile Wirkstoffe A + B mit 6 Gew.-Teilen
  Alkylphenolpolyglykolether (\*Triton X 207), 3 Gew.Teilen Isotridecanolpolyglykolether (8 EO) und 71 Gew.Teilen paraffinischem Mineralöl (Siedebereich z. B. ca.
- Teilen paraffinischem Mineralöl (Siedebereich z. B. ca 255 bis 277 °C) mischt und in einer Reibkugelmühle auf eine Feinheit von unter 5 Mikron vermahlt.
  - d) Ein emulgierbares Konzentrat wird erhalten aus 15 Gew.-Teilen Cyclohexanon als Lösemittel und 10 Gew.-Teilen oxethyliertes Nonylphenol als Emulgator.
  - e) Ein in Wasser dispergierbares Granulat wird erhalten, indem man
    - 75 Gew.-Teile Wirkstoffe A + B,
    - 10 Gew.-Teile ligninsulfonsaures Calcium,
- 5 Gew.-Teile Natriumlaurylsulfat,
  - 3 Gew.-Teile Polyvinylalkohol und
  - 7 Gew.-Teile Kaolin
  - mischt, auf einer Stiftmühle mahlt und das Pulver in einem Wirbelbett durch Aufsprühen von Wasser als
- 30 Granulierflüssigkeit granuliert.
  - f) Ein in Wasser dispergierbares Granulat wird auch erhalten, indem man 25 Gew.-Teile Wirkstoffe A + B

- 5 Gew.-Teile 2,2'-dinaphthylmethan-6,6'-disulfonsaures Natrium,
  - 2 Gew.-Teile oleoylmethyltaurinsaures Natrium,
  - 1 Gew.-Teil Polyvinylalkohol,
- 5 17 Gew.-Teile Calciumcarbonat und
  - 50 Gew.-Teile Wasser

auf einer Kolloidmühle homogenisiert und vorzerkleinert, anschließend auf einer Perlmühle mahlt und die so erhaltene Suspension in einem Sprühturm

- mittels einer Einstoffdüse zerstäubt und trocknet.
- g) Ein Extruder-Granulat erhält man, indem man 20 Gew.-Teile der Wirkstoffe A + B, 3 Gewichtsteile ligninsulfonsaures Natrium, 1 Gewichtsteil Carboxymethylcellulose und 76 Gewichtsteile Kaolin vermischt, vermahlt und mit Wasser anfeuchtet. Dieses Gemisch wird extrudiert und anschließend im Luftstrom getrocknet.
  - 2. Biologische Beispiele

Die nachfolgend genannten Beispiele wurden im Gewächshaus 20 und teilweise in Feldversuchen erarbeitet.

## Feldversuche

Dabei wurden im Getreide nach natürlichem Auflaufen der Unkräuter die Herbizide bzw. die Kombinationen mit Parzellenspritzgeräten appliziert. Nach der Anwendung wurden die Effekte, wie Schädigung der Kulturpflanzen und Wirkung auf Unkräuter/Ungräser durch visuelle Bonituren bewertet. Die herbizide Wirkung wurde durch den Vergleich von unbehandelten zu behandelten Parzellen bzgl. der Beeinflußung des Pflanzenwachstums und chlorotischer und nekrotischer Effekte bis zum totalen Absterben der Unkräuter qualitativ und quantitativ bewertet (0-100%). Die Anwendung erfolgte im 2-4 Blattstadium der Kulturpflanzen

und Unkräuter. Die Auswertung erfolgte ca. 4 Wochen nach Applikation.

## Gewächshausversuche

In den Gewächshausversuchen wurden die Kulturpflanzen und Unkräuter/Ungräser in 13er Töpfen angezogen und im 2-4 Blattstadium behandelt. Anschließend wurden die Töpfe bei guten Wachstumsbedingungen (Temperatur, Luftfeuchtigkeit, Wasserversorgung) im Gewächshaus aufgestellt.

Die Auswertungen erfolgten vergleichbar denen in den
10 Feldversuchen, d.h. visuelle Bonituren der behandelten
Pflanzen im Vergleich zu unbehandelten Kontroll-Varianten.
Diese Auswertungen wurden 3 Wochen nach der Applikation der
Prüfpräparate und deren Kombinationen durchgeführt. Die
Versuche waren mit zweifacher Wiederholung angelegt worden.

15 Bewertung der Kombinationseffekte in den Beispielen

Bei der Bewertung der Kombinationseffekte wurde die Wirkung der Einzelkomponenten addiert und mit der Wirksamkeit der dosierungsgleichen Mischungen verglichen. Oft zeigte sich, daß die Kombinationen höhere Wirkungsgrade als die Summe 20 der Einzelwirkungen zeigte.

In Fällen mit weniger deutlichen Bffekten wurde nach der COLBY-Formel der Erwartungswert errechnet und mit dem empirisch ermittelten Ergebnis verglichen. Der errechnete, theoretisch zu erwartende Wirkungsgrad einer Kombination wird ermittelt nach der Formel von S. R. Colby:

"Calculation of synergistic and antagonistic responses of herbicide combinations", Weeds 15 (1967), Seiten 20 bis 22.

Die Formel lautet für Zweierkombinationen:

$$E = X + Y - \frac{X \cdot Y}{100}$$

und für die Kombination von drei herbiziden Wirkstoffen entsprechend:

$$E = X + Y + Z + \frac{X \cdot Y \cdot Z}{10000} - \frac{XY + XZ + YZ}{100}$$

wobei

5

- X = % Schādigung durch Herbizid A bei x kg ai/ha
  Aufwandmege;
- Y = % Schädigung durch Herbizid B bei y kg ai/ha
  10 Aufwandmenge;
  - Z = % Schädigung durch ein weiteres Herbizid C bei z kg
    ai/ha Aufwandmenge;
- E = Erwartungswert, d.h. zu erwartende Schädigung durch die
  Herbizide A + B (oder A+B+C) bei x + y (oder x + y + z)
  kg ai/ha

Dabei konnte von synergistischen Effekten ausgegangen werden, wenn der empirische Wert grösser als der Erwartungswert war. Bei Kombinationen mit wirkstoffgleichen Einzelkomponenten konnten auch Vergleiche über die 20 Summenformel angestellt werden.

In der Mehrzahl der Fälle ist die synergistische Wirkungssteigerung jedoch so hoch, daß auf das Kriterium nach Colby verzichtet werden kann; die Wirkung der Kombination übersteigt dann deutlich die formale (zahlenmäßige) Summe der Wirkungen der Einzelstoffe.

Es sei besonders darauf hingewiesen, daß eine Beurteilung des Synergismus bei den hier eingesetzten Wirkstoffen die stark unterschiedlichen Aufwandmengen der Einzelwirkstoffe berücksichtigen muß. Es ist somit nicht sinnvoll, die Wirkstoffbarbischie

Wirkungen der Wirkstoffkombinationen und die Einzelwirkstoffe jeweils bei gleichen Aufwandmengen zu vergleichen. Die erfindungsgemäß einzusparenden Wirkstoffmengen werden nur durch die überadditive Wirkungssteigerung bei Einsatz der kombinierten Aufwandmengen oder durch die Verringerung der Aufwandmengen beider Einzelwirkstoffe in den Kombinationen im Vergleich zu den Einzelwirkstoffen bei jeweils gleicher Wirkung 5 erkennbar.

Tabelle 1

Wirkstoff(e)	g ai/ha	PHACA	APESV	TRZAW
		% Beka	impfung	% Schäden
A)	3	0	85	0
	5	15	93	0
	10	35	97	0
	20	53	98	0
B3)	225	0	0	0
	450	0	0	0
	900	0	8	0
A) + B3)	3 +450	90 ( 0+0)	97 (85+0)	0
	5 +450	90 (15+0)	97 (93+0)	0

PHACA = Phalaris canariensis

APESV = Apera spica venti

5 TRZAW = Triticum aestivum

A). = Natriumsalz des 4-Iodo-2-[3-(4-methoxy-6-methyl-

1,3,5-triazin-2-yl)ureidosulfonyl]-

benzoesäuremethylesters

B3) = Diclofop-methyl

10 ( ) = % Wirkung der Einzelwirkstoffe

Tabelle 2

Wirkstoff(e)	g ai/ha	LOLMU	PHACA	TRZAW
		% Bekä	impfung	% Schäden
A)	3	0	0	0
	5	5	15	0
·	10	10	35	0
	20	48	53_	0
B1)	18	0	0	0
	37	0	0	0
	75	8	60	0
A) + B1)	3 + 37	58 ( 0+0)	88 ( 0+0)	0
	5 + 37	83 ( 5+0)	97 (15+0)	0
	10 + 37	85 (10+0)	99 (35+0)	0
B5)	10	0	0	0
	20	0	0	0
	40	5	5	0
A) + B5)	3 + 20	75 ( 0+0)	70 ( 0+0)	0
	5 + 20	85 ( 5+0)	80 (15+0)	0
	10 + 10	81 (10+0)	78 (35+0)	0

LOLMU = Lolium multiflorum

PHACA = Phalaris canariensis

5 TRZAW = Triticum aestivum

A) = Natriumsalz des 4-Iodo-2-[3-(4-methoxy-6-methyl1,3,5-triazin-2-yl)ureidosulfonyl]-

benzoesäuremethylesters

- B1) = Puma S° = Mischung aus Fenoxaprop-P-ethyl und dem

  Safener Fenchlorazol-ethyl = 1-(2,4-Dichlorphenyl)
  5-(trichloromethyl)-1H-1,2,4-triazol-3
  carboxyethylester im Verhältnis 2:1
  - B5) = Topik = Mischung aus Clodinafop-propargyl und den Safener Cloquintocet-methyl im verhältnis 4:1
- 15 ( ) = % Wirkung der Binzelwirkstoffe

Tabelle 3

Wirkstoff(e)	g ai/ha	LOLMU	PHACA	TRZAW
		% Beka	ampfung	% Schäden
A)	3	0	0	0
	5	5	15	0
	10	10	35	0
	20	48	53	. 0
B2)	375	0	0	0
	750	0	0	0
	1500	0	50	0
A) + B2)	3 +1500	20 ( 0+0)	80 ( 0+50)	0
	5 +1500	43 ( 5+0)	85 (15+50)	0
	10 +1500	55 (10+0)	83 (35+50)	0
B8)	375	0	0	0
	750	О	0	0
	1500	20	13	5
A) + B8)	3 +750	93 ( 0+0)	99 ( 0+0)	5
L	10 +375	93 (10+0)	99 (35+0)	5

```
LOLMU = Lolium multiflorum

PHACA = Phalaris canariensis

5 TRZAW = Triticum aestivum

A) = Natriumsalz des 4-Iodo-2-[3-(4-methoxy-6-methyl-
1,3,5-triazin-2-yl)ureidosulfonyl]-
benzoesäuremethylesters

B2) = Isoproturon (Arelon*)

10 B8) = Imazamethabenz-methyl (Assert*)

( ) = % Wirkung der Einzelwirkstoffe
```

Tabelle 4

Wirkstoff(e)	g ai/ha	ECHCR	ZEAMA
		% Bekämpfung	% Schäden
A)	10	65	0
	20	75	О
	40	80	0
	80	88	0
B13)	15	0	0
	30	73	0
	60	75	2
A) + B13)	10 + 15	97 (65+0)	3
B14)	5	15	0
	10	60	2
	20	85	3
A) + B14)	10 + 5	80 (65+15)	0
•	10 + 10	{70}	0
٠.		92 (65+60)	
		{86}	

```
ECHCR = Echinochloa crus galli
ZEAMA = Zea Mays

5 A) = Natriumsalz des 4-Iodo-2-[3-(4-methoxy-6-methyl-
1,3,5-triazin-2-yl)ureidosulfonyl]-
benzoesäuremethylesters

B13) = Nicosulfuron
B14) = Rimsulfuron

10 ( ) = % Wirkung der Einzelwirkstoffe
```

= Erwartungswert nach Colby

Tabelle 5

Wirkstoff(e)	g ai/ha	LOLMU	FALCO	TRZAW
		% Be	kampfung	% Schäden
A)	2,5	68	73	0
	5	75	85	0
	10	83	88	0
	20		97	10
	40		98	15
	80		99	18
	160		99	28
B17)	150		0	0
	500		68	3
	1000		75	0
A) + B17)	10 +250		94 (88+ 0)	. 0
	5 +500		98 (85+68)	o
			{95}	
B16)	125		0	0
	250		15	o
•	500		55	0
	1000		68	0
A) + B16)	10 +125		91(88+ 0)	0
B20)	50	5		0
	100	10		0
	200	18		0
	400	40		10
A) + B20)	5 + 50	78 (75+ 5)		0
	10 + 100	<b>{76</b> }		o
		94 (93+10)	1	
		{86}		
321)	50		73	0
	100		80	0
	200		95	0
) + B21)	5 + 100		99 {97}	0
	10 + 50		98 {97}	0
	10 + 100		100 {98}	0

LOLMU = Lolium multiflorum

```
FALCO = Fallopia convolvulus
   TRZAW = Triticum aestivum
           = Natriumsalz des 4-Iodo-2-[3-(4-methoxy-6-methyl-
   A)
           1,3,5-triazin-2-yl)ureidosulfonyl]-
          benzoesäuremethylesters
 5
   B17)
           = MCPA-Natriumsalz
   B16)
         = Mecoprop-P
        = Dicamba
   B20)
   B21) = Fluroxypyr (Starane)
10 ( ) = % Wirkung der Einzelwirkstoffe
         = Erwartungswert nach Colby
```

Tabelle 6

Wirkstoff(e)	g ai/ha	CENCY	SECCW
		% Bekämpfung	% Schäden
A)	5	0	0
	10	30	0
	15	60	5
B16)	600	30	0
	2500	70	0
A) + B16)	10 +600	100 (30+30)	0

Tabelle 7

Wirkstoff(e)	g ai/ha	CALAR		
WILKBEOIT (6)	g ai/ha	GALAP		TRZAW
	<del></del>	% Bek	ampfung	% Schäden
A)	2,5	35	58	0
	5	58	75	0
	10	60	95	2
	20	99	98	10
B22)	62,5	0		0
	125	3		0
	250	10		0
	500	18		0
A) + B22)	10 + 125	68 (60+ 3)		0
	10 + 250	85 (60+10)		0
B25)	4		3	0
•	8		18	0
	15		38	0
	30		62	0
A) + B25)	5 + 15		93 (75+38)	0
			{85}	
B32)	13	0		. 0
	25	0		o
	50	5∙		0
	100	5		0
A) + B32)	10 +13	98 (60+ 0)		0

LOLMU = Lolium multiflorum

VIOAR = Viola arvensis

TRZAW = Triticum aestivum

5 A) = Natriumsalz des 4-Iodo-2-[3-(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)ureidosulfonyl]-

benzoesäuremethylesters

B25) = Fluoroglycofen-ethyl (Compete<sup>®</sup>)

10 B32) = Diflufenican

( ) = % Wirkung der Einzelwirkstoffe

{ } = Erwartungswert nach Colby

Tabelle 8

Wirkstoff(e)	g ai/ha	ECHCR	ZEAMA
		% Bekämpfung	% Schäden
A)	10	65	0
	20	73	О
	40	80	О
	80	88	0
B36)	375	0	0
÷	750	0	0
	1500	3	0
	3000	3	0
A) + B36)	10 + 375	88 (65+0)	0
	10 + 750	93 (65+0)	o

ECHCR = Echinochloa crus galli

**ZEAMA** = Zea Mays

5 A) = Natriumsalz des 4-Iodo-2-[3-(4-methoxy-6-methyl-

1,3,5-triazin-2-yl)ureidosulfonyl]-

benzoesäuremethylesters

B36) = Atrazin

( ) = % Wirkung der Einzelwirkstoffe

10

Tabelle 9

Wirkstoff(e)	g ai/ha	FALCO	CENCY	TRZAW
			ämpfung	% Schäden
A)	2,5	73	30	0
	5	85	43	0
	10	88	58	2
	20	97	78	10
	40	98		15
B42)	1		0	0
	3		0	0
	5		0	О
	10		0	0
A) + B42)	2,5 + 3		50 (30+ 0)	0
•	5 + 3		75 (43+ 0)	0
	10 + 3		78 (58+ 0)	0
B43)	5	88		0
	10	93		o
	20	95		o
	40	97		0
A) + B43)	5 + 5	100(85+88)		0
		{98}		

```
CENCY = Centaurea cyanus

FALCO = Fallopia convolvulus

5 TRZAW = Triticum aestivum

A) = Natriumsalz des 4-Iodo-2-[3-(4-methoxy-6-methyl-
1,3,5-triazin-2-yl)ureidosulfonyl]-
benzoesäuremethylesters

B42) = Metsulfuron-methyl (Gropper*)

10 B43) = Tribenuron-methyl (Pointer*)

( ) = % Wirkung der Einzelwirkstoffe

{ } = Erwartungswert nach Colby
```

Tabelle 10

Wirkstoff(e)	g ai/ha	CENCY	SECCW
		% Bekämpfung	% Schäden
A)	5	0	0
	10	30	0
	15	60	5
B41)	20	25	0
A) + B41)	10 + 20	95 (30+25)	0

CENCY = Centaurea cyanus

SECCW = Secale cereale

A) = Natriumsalz des 4-Iodo-2-[3-(4-methoxy-6-methyl-

5 1,3,5-triazin-2-yl)ureidosulfonyl]-

benzoesäuremethylesters

B41) = Amidosulfuron

( ) = % Wirkung der Einzelwirkstoffe

Tabelle 11

Wirkstoff(e)	g ai/ha	GALAP	AVEFA	MERAN
			Bekämpfung	J
A)	5	75	. 60	70
	10	98	80	94
B52)	150	55	60	65
	300	73	70	78
	450	85	80	90
A) + B52)	5 + 150	99 (75+55)	90 (60+60)	98 (70+65)
		{89}	{84}	{98}

10 GALAP = Gallium aparine

AVEFA = Avena fatua

MERAN = Mercurialis annua

A) = Natriumsalz des 4-Iodo-2-[3-(4-methoxy-6-methyl-

1,3,5-triazin-2-yl)ureidosulfonyl]-

15 benzoesäuremethylesters

B52) = Glufosinate-ammonium

( ) = % Wirkung der Einzelwirkstoffe

{ } = Erwartungswert nach Colby

WO 96/41537 PCT/EP96/02443

78

Die Beispiele zeigen, daß durch die Einzelwirkstoffe einzelne Unkräuter nur in hohen Dosierungen gut bekämpft werden. Die Kombinationspartner in niedrigen Dosierungen appliziert, zeigen in der Regel nur geringe, bei weitem 5 nicht die in der Praxis geforderte Wirksamkeit. Nur durch die gemeinsame Anwendung der Wirkstoffe lassen sich gute Effekte gegen alle geprüften Unkrautarten erzielen. Dabei wurde die additive Wirkung aus den Einzelkomponenten deutlich übertroffen, d. h., daß das geforderte

10 Bekämpfungsniveau durch deutlich niedrigere Aufwandmengen erzielt wird. Durch diese Effekte wird das Wirkungsspektrum deutlich breiter.

Die Kulturverträglichkeit, in Form von Schädigungen bewertet, wird nicht negativ beeinflußt, d. h. daß die 15 Kombinationen als voll selektiv bewertet werden können.

Weitere Vorteile und Ausführungsformen der Erfindung ergeben sich aus den nachfolgenden Patentansprüchen.

#### Patentansprüche

- 1. Herbizide Mittel, enthaltend
- A) mindestens eine Verbindung aus der Gruppe der

  5 substituierten Phenylsulfonylharnstoffe der allgemeinen
  Formel I und deren landwirtschaftlich akzeptierten
  Salze

COOR1
$$-SO_2-NH-CO-NH-N$$

$$CH_3$$
(I),

worin

 $R^1$ 

 $(C_1-C_8)$ -Alkyl,  $(C_3-C_4)$ -Alkenyl,  $(C_3-C_4)$ -Alkinyl oder  $(C_1-C_4)$ -Alkyl, das ein- bis vierfach durch Reste aus der Gruppe Halogen und  $(C_1-C_2)$ -Alkoxy substituiert ist, bedeutet

und

10

- B) mindestens eine herbizid wirksame Verbindung aus der
   Gruppe der Verbindungen, welche aus
  - Ba) selektiv in Getreide und/oder in Mais gegen Gräser wirksamen Herbiziden,
- Bb) selektiv in Getreide und/oder Mais gegen Dikotylewirksamen Herbiziden,
  - Bc) selektiv in Getreide und/oder Mais gegen Gräser und Dikotyle wirksamen Herbiziden und
  - Bd) im Nichtkulturland nichtselektiven und/oder in transgenen Kulturen selektiven Herbiziden mit Wirkung gegen Ungräser und Unkräuter,

besteht.

25

- Mittel nach Anspruch 1,
   dadurch gekennzeichnet,
   daß im Herbizid der Formel (I) oder dessen Salz
   R<sup>1</sup> Methyl, Ethyl, n- oder Isopropyl, n-, tert.-,
   2-Butyl oder Isobutyl, n-Pentyl, Isopentyl,
   n-Hexyl, Isohexyl, 1,3-Dimethylbutyl, n Heptyl, 1-Methylhexyl oder 1,4-Dimethylpentyl
   bedeutet.
- 10 3. Mittel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß im Herbizid der Formel (I) oder dessen Salz R<sup>1</sup> Methyl bedeutet.
- Mittel nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Salz des Herbizids der Formel (I) durch Ersatz des Wasserstoffs der -SO<sub>2</sub>-NH-Gruppe durch ein Kation aus der Gruppe der Alkalimetalle, Erdalkalimetalle und Ammonium, bevorzugt Natrium, gebildet wird.
  - 5. Mittel nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche,
- daß es als Herbizide vom Typ B ein oder mehrere selektiv in Getreide und/oder in Mais gegen Gräser wirksame Herbizide aus der Gruppe enthält, die die 2-(4-Aryloxyphenoxy)propionsäuren, bevorzugt deren Ester,
- Harnstoffe, Sulfonylharnstoffe, Cyclohexandionoxime, Arylalanine, 2,6-Dinitroaniline, Imidazolinone und Difenzoquat umfaßt.
- Mittel nach einem oder mehreren der vorhergehenden
   Ansprüche,
   dadurch gekennzeichnet,
   daß es als Herbizide vom Typ B ein oder mehrere

5

selektiv in Getreide gegen Gräser wirksame Herbizide aus der Gruppe enthält, die aus

B1) Fenoxaprop, Fenoxaprop-P

B2) Isoproturon

B3) Diclofop

10 B4) Clodinafop

B5) Mischungen aus B4) und Cloquintocet

# B6) Chlorotoluron

# B7) Methabenzthiazuron

# B8) Imazamethabenz

5

# B9) Tralkoxydim

# B10)Difenzoquat

# 5 B11) Flamprop, Flamprop-M

#### B12) Pendimethalin

besteht.

5

7. Mittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß es als Herbizide vom Typ B ein oder mehrere selektiv in Mais gegen Gräser wirksame Herbizide aus der Gruppe enthält, die aus B13) Nicosulfuron

#### B14) Rimsulfuron

### 10 B15) Primisulfuron

besteht.

Mittel nach einem der Ansprüche 6 oder 7,
dadurch gekennzeichnet,
 daß es als Herbizide vom Typ B Diclofop-methyl,
Fenoxaprop-P-ethyl, Isoproturon, Mischungen von
Clodinafop-propargyl mit Cloquintocet-mexyl,
Imazamethabenz-methyl, Nicosulfuron und/oder
Rimsulfuron enthält.

Mittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß es als Herbizide vom Typ B ein oder mehrere selektiv in Getreide und/oder in Mais gegen Dikotyle wirksame Herbizide aus der Gruppe enthält, die Aryloxyalkylcarbonsäuren, Hydroxybenzonitrile, Diphenylether, Azole und Pyrazole, Diflufenican und Bentazon umfaßt.

10

10. Mittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4 oder 9,
dadurch gekennzeichnet,
daß es als Herbizide vom Typ B ein oder mehrere
selektiv in Getreide und/oder Mais gegen Dikotyle wirksame Herbizide aus der Gruppe enthält, die aus B16) Mecoprop, Mecoprop-P

B17) MCPA

20

B18) Dichlorprop, Dichlorprop-P

CI—CH<sub>3</sub>

$$CI$$
—CH<sub>3</sub>
 $CI$ —CH<sub>3</sub>
 $CI$ —CO<sub>2</sub>H
 $CI$ 

B19)2,4-D

B20)Dicamba

5 B21) Fluroxypyr

besteht.

11. Mittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4 10 oder 9,

dadurch gekennzeichnet, daß es als Herbizide vom Typ B ein oder mehrere selektiv in Getreide und/oder Mais gegen Dikotyle wirksame Herbizide aus der Gruppe enthält, die aus B22) Ioxynil

B23)Bromoxynil

5 besteht.

15

12. Mittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4 oder 9,

dadurch gekennzeichnet,

daß es als Herbizide vom Typ B ein oder mehrere selektiv in Getreide und/oder Mais gegen Dikotyle wirksame Herbizide aus der Gruppe enthält, die aus B24)Bifenox

Methyl-5-(2,4-Dichlorphenoxy)-2-nitrobenzoat

# B25) Fluoroglycofen

# B26)Acifluorfen

# 5 B27) Lactofen

# B28) Fomesafen

#### B29)Oxyfluorfen

besteht.

5 13. Mittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4 oder 9, dadurch gekennzeichnet, daß es als Herbizide vom Typ B ein oder mehrere selektiv in Getreide und/oder Mais gegen Dikotyle wirksame Herbizide aus der Gruppe enthält, die aus B30) ET-751

B31) Azolen der allgemeinen Formel II

$$R^{3}$$
 $R^{6}$ 
 $R^{2}$ 
 $R^{1}$ 
 $R^{1}$ 
 $R^{1}$ 
 $R^{2}$ 
 $R^{3}$ 
 $R^{1}$ 
 $R^{2}$ 
 $R^{3}$ 
 $R^{2}$ 
 $R^{3}$ 
 $R^{4}$ 
 $R^{5}$ 
 $R^{5}$ 
 $R^{6}$ 
 $R^{1}$ 

worin  $R^1$  $(C_1-C_4)$ -Alkyl ist,  $R^2$  $(C_1-C_4)$ -Alkyl,  $(C_1-C_4)$ -Alkylthio oder  $(C_1-C_4)$ -Alkoxy ist, von denen jeder Rest durch ein 5 oder mehrere Halogenatome substituiert sein kann, oder  $R^1$  und  $R^2$  zusammen die Gruppe  $(CH_2)_m$  bilden mit m = 3oder 4,  $R^3$ Wasserstoff oder Halogen ist, R4 Wasserstoff oder  $(C_1-C_4)$ -Alkyl ist, 10 R<sup>5</sup> Wasserstoff, Nitro, Cyano oder eine der Gruppen  $-COOR^7$ ,  $-C(=X)NR^7R^8$  oder  $-C(=X)R^{10}$  $R^6$ Wasserstoff, Halogen, Cyano,  $(C_1-C_4)$ -Alkyl, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkylthio oder -NR<sup>11</sup>R<sup>12</sup> ist, 15  ${\ensuremath{\text{R}}^7}$  und  ${\ensuremath{\text{R}}^8}$  gleich oder verschieden Wasserstoff oder (C1-C<sub>4</sub>)-Alkyl sind, oder R<sup>7</sup> und R<sup>8</sup> zusammen mit dem Stickstoff, an den sie gebunden sind einen gesättigten 5 oder 6 20 gliedrigen carbozyklischen Ring bilden, R10 Wasserstoff oder  $(C_1-C_4)$ -Alkyl ist, wobei letztere gegebenenfalls mit einem oder mehreren Halogenatomen substituiert sein können, und  $R^{11}$  u.  $R^{12}$  gleich oder verschieden Wasserstoff,  $(C_1-C_4)$ -25 Alkyl oder (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkoxycarbonyl sind, wobei  $R^{11}$  u.  $R^{12}$  zusammen mit dem Stickstoff, an den sie gebunden sind, einen 3, 5 oder 6 gliedrigen carbozyklischen oder aromatischen Ring bilden können, in welchem ein C-Atom optionell durch 30 ein O-Atom ersetzt sein kann;

besteht.

14. Mittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4
 35 oder 9,
 dadurch gekennzeichnet,

daß es als Herbizid vom Typ B das selektiv in Getreide und/oder Mais gegen Dikotyle wirksame B32)Diflufenican

5 enthält.

15. Mittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4 oder 9,

dadurch gekennzeichnet,
daß es als Herbizid vom Typ B das selektiv in Getreide
und/oder Mais gegen Dikotyle wirksame
B33)Bentazon

enthält.

20

> dadurch gekennzeichnet, daß es als Herbizide vom Typ B MCPA, Mecoprop, Dicamba, Fluroxypyr, Diflufenican, Ioxynil und/oder Fluoroglycofen enthält.

17. Mittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß es als Herbizide vom Typ B ein oder mehrere selektiv in Getreide und gegebenenfalls selektiv in Mais gegen Gräser und Dikotyle wirksame Herbizide aus der Gruppe enthält, welche Triazinderivate, Chloracetanilide, KIH-2023 und von den in Formel I angegebenen Sulfonylharnstoffen verschiedene Sulfonylharnstoffe umfaßt.

10

5

18. Mittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4 oder 17, dadurch gekennzeichnet, daß es als Herbizide vom Typ B ein oder mehrere Herbizide aus der Gruppe enthält, die B34) Metolachlor

B35) Metribuzin

20 B36)Atrazin

#### B37) Terbuthylazin

#### B38)Alachlor

#### 5 B39) Acetochlor

#### B40) Dimethenamid

umfaßt.

10 19. Mittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4 oder 17, dadurch gekennzeichnet, daß es als Herbizide vom Typ B ein oder mehrere Herbizide aus der Gruppe enthält, die

# B41) Amidosulfuron

$$CH_{3}SO_{2}$$

$$N= OCH_{3}$$

$$N= OCH_{3}$$

$$N= OCH_{3}$$

$$OCH_{3}$$

# B42) Metsulfuron

### 5 B43) Tribenuron

#### B44) Thifensulfuron

#### B45) Triasulfuron

#### B46) Chlorsulfuron

# 5 B47) Prosulfuron oder CGA-152005

# B48) Sulfonylharnstoffe der allgemeinen Formel III

$$\begin{array}{c} R^{3} \\ W \\ N \\ Z \\ R^{1}-N \end{array}$$

$$\begin{array}{c} X \\ X \\ X \\ Y \end{array}$$

$$(III),$$

worin

10 R<sup>1</sup> Methyl, Ethyl, n-Propyl, i.Propyl oder Allyl ist,

	R²	CO-R <sup>5</sup> , COOR <sup>6</sup> , CO-NR <sup>8</sup> R <sup>9</sup> , CS-NR <sup>10</sup> R <sup>11</sup> , SO <sub>2</sub> R <sup>14</sup> oder SO <sub>2</sub> NR <sup>15</sup> R <sup>16</sup>
	R <sup>3</sup>	COR <sup>17</sup> , COOR <sup>18</sup> , CONR <sup>19</sup> R <sup>20</sup> oder CO-ON=CR <sup>22</sup> R <sup>23</sup> ist,
	$\mathbb{R}^4$	Wasserstoff oder (C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub> )-Alkyl ist,
5	R <sup>5</sup>	Wasserstoff, $(C_1-C_4)$ -Alkyl, $(C_1-C_2)$ -Haloalkyl,
		Cyclopropyl, Phenyl, Benzyl oder Heteroaryl
	•	mit 5 oder 6 Ringatomen ist, wobei die
		letztgenannten 3 Reste unsubstituiert oder
		durch ein oder mehrere Halogenatome
10		substituiert sind,
	$R^6$	(C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub> )-Alkyl, Allyl, Propargyl oder
		Cyclopropyl ist,
	R <sup>8</sup>	Wasserstoff, $(C_1-C_4)$ -Alkyl, $(C_1-C_4)$ -Haloalkyl
		oder (C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub> -Alkoxy)-carbonyl ist
15	$R^9-R^{11}$	unabhängig voneinander gleich oder
		verschieden H oder (C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub> )-Alkyl sind,
	. R <sup>14</sup>	(C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub> )-Alkyl ist,
	$R^{15}$ u. $R^{16}$	unabhängig voneinander gleich oder
		verschieden Wasserstoff oder (C1-C4)-Alkyl
20		sind,
	R <sup>17</sup>	Wasserstoff, $(C_1-C_4)$ -Alkyl, $(C_1-C_4)$ -Haloalkyl,
		(C <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> )-Cycloalkyl, Phenyl oder Heteroaryl
		ist, wobei die letztgenannten zwei Reste
		unsubstituiert oder substituiert sind,
25	R <sup>18</sup>	Wasserstoff, $(C_1-C_4)$ -Alkyl, $(C_2-C_6)$ -Alkenyl
		oder (C <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> )-Alkinyl , wobei die
		letztgenannten drei Reste unsubstituiert oder
		durch einen oder mehrere Reste aus der Gruppe
		Halogen, $(C_1-C_4)$ -Alkoxy, $(C_1-C_4)$ -Alkylthio und
30		$NR^{31}R^{32}$ substituiert sind, oder $(C_3-C_6)$ -
		Cycloalkyl oder $(C_3-C_6)$ -Cycloalkyl- $(C_1-C_3)$ -
		Alkyl,
	R <sup>19</sup>	analog R <sup>8</sup>
	R <sup>20</sup>	analog R <sup>9</sup>
35	$R^{22}$ u. $R^{23}$	unabhängig voneinander gleich oder
		verschieden Wasserstoff oder (C1-C2)-Alkyl
		sind,

97

 $R^{31}$  u.  $R^{32}$  unabhängig voneinander gleich oder verschieden Wasserstoff oder  $(C_1-C_4)$ -Alkyl sind,

W Sauerstoff oder Schwefel ist,

5 X  $(C_1-C_4)$ -Alkyl,  $(C_1-C_4)$ -Alkoxy,  $(C_1-C_4)$ -Haloalkyl,  $(C_1-C_4)$ -Alkylthio, Halogen oder Mono- oder Di- $(C_1-C_2$ -alkyl)-amino ist,

Y  $(C_1-C_4)$ -Alkyl,  $(C_1-C_4)$ -Alkoxy,  $(C_1-C_4)$ -Haloalkyl oder  $(C_1-C_4)$ -Alkylthio ist, und

10 Z CH oder N

bedeutet,

B49) Flupyrsulfuron (DPX-KE459)

und/oder

15 B50) Sulfosulfuron (MON37500)

einschließt.

- 20. Mittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4 oder 17,
- 20 dadurch gekennzeichnet, daß es als Herbizid vom Typ B

B51) KIH-2023

enthält.

- 21. Mittel nach einem der Ansprüche 18 oder 19, dadurch gekennzeichnet, daß es als Herbizid vom Typ B Atrazin, Metsulfuronmethyl, Tribenuron-methyl und/oder Amidosulfuron enthält.
- 10 22. Mittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß es als Herbizide vom Typ B ein oder mehrere nichtselektiv im Nichtkulturland und/oder selektiv in transgenen Kulturen gegen Ungräser und Unkräuter wirkende Herbizide aus der Gruppe enthält, die B52)Glufosinate, Glufosinate-P

B53) Glyphosate

umfaßt.

20

WO 96/41537 PCT/EP96/02443

99

23. Mittel nach Anspruch 22, dadurch gekennzeichnet, daß es als Herbizid vom Typ B Glufosinate-Ammonium enthält.

5

20

24. Mittel nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet,

daß sie einen synergistisch wirksamen Gehalt einer
Kombination der Verbindungen der Formel I oder deren
Salze (Typ-A-Verbindung) mit Verbindungen aus der
Gruppe B aufweisen.

- 25. Mittel nach einem oder mehreren der vorhergehenden

  Ansprüche,
  dadurch gekennzeichnet,
  daß sie die Verbindungen der Formel I oder deren Salze
  (Typ-A-Verbindungen) und die Verbindungen aus der
  Gruppe B in einem Gewichtsverhältnis von 1:2500 bis
  - 26. Mittel nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche,

dadurch gekennzeichnet,

20:1 enthalten.

- daß sie 0,1 bis 99 Gew.-% der Wirkstoffe A und B neben üblichen Formulierungshilfsmitteln enthalten.
  - 27. Verfahren zur Herstellung eines Mittels nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche,
- dadurch gekennzeichnet,
  daß man die Verbindungen der Formel I oder deren Salze
  (Typ-A-Verbindungen) mit einer oder mehreren
  Verbindungen des Typs B und gegebenenfalls mit einer
  oder mehreren Verbindungen des Typs C analog einer
  üblichen Pflanzenschutzformulierung aus der Gruppe

enthaltend Spritzpulver, emulgierbare Konzentrate, wäßrige Lösungen, Emulsionen, versprühbare Lösungen (tank-mix), Dispersionen auf Öl- oder Wasserbasis, Suspoemulsionen, Stäubemittel, Beizmittel, Granulate zur Boden- oder Streuapplikation, wasserdispergierbare Granulate, ULV-Formulierungen, Mikrokapseln und Wachse, formuliert.

28. Verfahren zur Bekämpfung von unerwünschten Pflanzen,
dadurch gekennzeichnet,
daß man auf diese oder die Anbaufläche eine herbizid
wirksame Menge einer der in einem oder mehreren der
Ansprüche 1 bis 23 definierten Kombinationen von
Wirkstoffen A + B appliziert.

15

5

- Verfahren nach Anspruch 28,
  dadurch gekennzeichnet,
  daß die Aufwandmenge für die Verbindungen der Formel
  (I) oder deren Salze (Typ-A-Verbindungen) von 0,1 bis
  100 g ai/ha, bevorzugt von 2 bis 40 g ai/ha, und die Aufwandmengen für die Verbindungen vom Typ B von 1 bis
  5000 g ai/ha betragen.
- 30. Verfahren nach Anspruch 28 oder 29, dadurch gekennzeichnet, daß die Wirkstoffe der Typen A und B gleichzeitig oder zeitlich getrennt im Gewichtsverhältnis 1:2500 bis 20:1 appliziert werden.
- 30 31. Verfahren nach einem der Ansprüche 28 bis 30, dadurch gekennzeichnet, daß die Kombinationen zur selektiven Bekämpfung unerwünschter Pflanzen eingesetzt werden.

WO 96/41537 PCT/EP96/02443

101

32. Verfahren nach Anspruch 31,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Kombinationen in transgenen Kulturen eingesetzt
werden.

5

10

- 33. Verfahren nach Anspruch 31,
  dadurch gekennzeichnet,
  daß die Kombinationen in Getreide, Mais, Reis,
  Zuckerrohr, Plantagenkulturen, Grün- oder Weideland
  eingesetzt werden.
- 34. Verfahren nach einem der Ansprüche 28 bis 30, dadurch gekennzeichnet, daß die Kombinationen in Nutzpflanzenkulturen eingesetzt werden.
- 35. Verfahren nach einem der Ansprüche 28 bis 30, dadurch gekennzeichnet, daß die Kombinationen auf Nichtkulturland eingesetzt werden.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PL,	/EP	96	/024	43
-----	-----	----	------	----

			/EP 96/02443
A. CLASS IPC 6	APPROXIMATION OF SUBJECT MATTER APPROXIMATION OF SUBJECT MATTER		
	to International Patent Classification (IPC) or to both national classificatio	usification and IPC	
	s SEARCHED documentation searched (classification system followed by classifi	cation symbols)	<del></del>
IPC 6	A01N	·,	
Documenta	tion searched other than minimum documentation to the extent th	at such documents are included in	the fields searched
	•		
Electronic o	lata base consulted during the international search (name of data	base and, where practical, search	terms used)
C. DOCUM	MENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the	relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO,A,92 13845 (HOECHST) 20 Augu	st 1992	1-35
	see page 9, last paragraph - pag	ge 10.	
	paragraph 1	•	
	see page 13 - page 23 see table 3		
		•	
Furd	her documents are listed in the continuation of box C.	Patent family members	s are listed in annex.
_	tegories of cited documents:	T later document published a	after the international filing date
conside	ent defining the general state of the art which is not ered to be of particular relevance		conflict with the application but inciple or theory underlying the
filing o		"X" document of particular rele cannot be considered nove	evance; the claimed invention d or cannot be considered to
which:	ent which may throw doubts on priority claim(s) or is cited to establish the publication date of another n or other special reason (as specified)	involve an inventive step v  'Y' document of particular rele	when the document is taken alone evance; the claimed invention
	ent referring to an oral disclosure, use, exhibition or	cannot be considered to in document is combined wit	volve an inventive step when the h one or more other such docu- peing obvious to a person skilled
'P' docume	ent published prior to the international filing date but the priority date claimed	in the art.  '&' document member of the s	•
_	actual completion of the international search	Date of mailing of the inter	
5	November 1996	1 5. 11. 96	
Name and n	nailing address of the ISA	Authorized officer	
	European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Trd. (+ 31-70) 340-2040, Tv. 31-651 eso pl		
	Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Decorte, D	

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

International Application No
Pur/EP 96/02443

Patent document cited in search report	Publication date	Patent memb		Publication date
WO-A-9213845	20-08-92	AU-B- AU-A- AU-A- BR-A- EP-A- HU-A- JP-T- US-A-	666644 1235492 5233096 9205626 0574418 65227 6508819 5463081	22-02-96 07-09-92 18-07-96 08-11-94 22-12-93 02-05-94 06-10-94 31-10-95

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 1992)

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

			EP 90/02443	
A. KLASS IPK 6	sifizierung des anmeldungsgegenstandes A01N47/36			
	nternationalen Patentidassilikation (IPK) oder nach der nationalen i	Klassifikation und der IPK		
	ERCHIERTE GEBIETE			
Recherchie IPK 6	rter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssym A01N	abole )		
Recherchie	rte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen,	soweit diese unter die recherchierte	en Gebiete fallen	
Während de	er internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (	Name der Datenbank und evil. ve	rwendete Suchbegriffe)	
C. ALS W	ESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN			
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Anga	she der in Retracht kommenden Te	ila Deta Account No.	
		me act in perseur roumschiert 17	ile Betr. Anspruch Nr.	
X	W0,A,92 13845 (HOECHST) 20.August 1992 in der Anmeldung erwähnt siehe Seite 9, letzter Absatz - Seite 10, Absatz 1		1-35	
	siehe Seite 13 - Seite 23 siehe Tabelle 3			
	·			
	ere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu ehmen	X Siche Anhang Patentiami	lie	
"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzuschen ist		oder dem Prioritätsdatum ven Anmeldung nicht kollidiert, s Erfindung zugrundeliegenden	nach dem internationalen Anmeldedatum öffentlicht worden ist und mit der ondern nur zum Verständnis des der Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden	
Anmeldedatum veröffentlicht worden ist  "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer scheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer eine erfinderischer Tätigkeit beruhend bei gener im Recherchenheinet genannten Veröffentlichung hele et in gestelle erfinderischer Tätigkeit beruhend bei				
O. Actolle cine Be	ier me aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ührt) entlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, enutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht	kann nicht als auf erfinderisch werden, wenn die Veröffentlic	rer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung ier Tätigkeit beruhend betrachtet hung mit einer oder mehreren anderen begorie in Verbindung gebracht wird und schmann nabelierend ist	
den b		"&" Veröffentlichung, die Mitglied	derselben Patentfamilie ist	
	Abschlusses der internationalen Recherche  November 1996	Absendedatum der internation	ulen Recherchenberichts	
Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2		Bevollmächtigter Bediensteter		
	NL - 2280 HV Riprwijk Td. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl. Fax: (+31-70) 340-3016	Decorte, D		

, 1

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlic, en, die zur seiben Patentfamilie gehören

Interationales Aktenzeichen Pu/EP 96/02443

Im Recherchenbericht	Datum der	Mitglied(er) der		Datum der
angeführtes Patentdokument	Veröffentlichung	Patentfamilie		Veröffentlichung
WO-A-9213845	20-08-92	AU-B- AU-A- AU-A- BR-A- EP-A- HU-A- JP-T- US-A-	666644 1235492 5233096 9205626 0574418 65227 6508819 5463081	22-02-96 07-09-92 18-07-96 08-11-94 22-12-93 02-05-94 06-10-94 31-10-95

Formblett PCT/ISA/210 (Anhang Patentfamilia)(Jul) 1992)